

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS EDUARDO CAVA

SENSORES DE GASES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO E O
ESTUDO ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE FERRO HEMATITA

CURITIBA

2012

CARLOS EDUARDO CAVA

SENSORES DE GASES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO E O
ESTUDO ESTRUTURAL DO ÓXIDO DE FERRO HEMATITA

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Área de
concentração: Engenharia e Ciência dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE.
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Marcela M. Oliveira

CURITIBA

2012

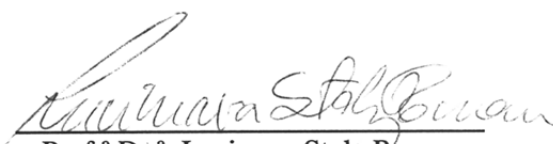



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

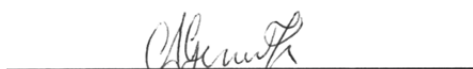
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

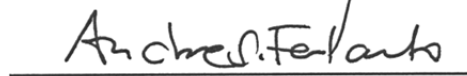
Aos quatorze dias do mês de março de 2012, no Auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a quadragésima sétima defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia de Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Lucimara Stolz Roman (UFPR), Aldo José G. Zarbin (UFPR), Andréia Gerniski Macedo (PUC), Antonio Ferreira da Silva (UFBA), André Santarosa Ferlauto (UFMG). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **CARLOS EDUARDO CAVA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“SENSORES DE GASES UTILIZANDO NANOTUBOS DE CARBONO E O ESTUDO ESTRUTURAL DO OXIDO DE FERRO HEMATITA.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

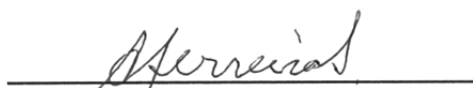
Curitiba, 14 de março de 2012.


Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman
Orientador


Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin
Examinador


Prof.^a Dr.^a Andréia Gerniski Macedo
Examinador


Prof. Dr. André Santarosa Ferlauto
Examinador


Prof. Dr. Antonio Ferreira da Silva
Examinador

para Larissa

Oculto consciência de não ser,
Ou de ser num estar que me transcende,
 Numa rede de presenças
 E ausências,
 Numa fuga para o ponto de partida:
 Um perto que é tão longe,
 Um longe aqui.
 Uma ânsia de estar e de temer
A semente que de ser se surpreende,
As pedras que repetem as cadências
 Da onda sempre nova e repetida
 Que neste espaço curvo vem de ti

(José Saramago)

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e participação de várias pessoas que de diversas maneiras contribuíram para esse trabalho, desta forma agradeço:

Aos meus pais, Percival e Aparecida que sempre valorizaram o estudo e nos momentos mais importantes sempre souberam demonstrar o seu apoio. As minhas irmãs, Debora e Daniela que junto a todos os meus sobrinhos, primos, tios, tias e avós completam o sentimento de pertencer a uma grande e bela família.

Aos companheiros de viagem, amigos que me acompanharam ou me acompanham em tantas etapas da vida. Especialmente agradeço aos amigos Alisson, Herbert, Marcelo e Silvio que junto com as suas companheiras estiveram sempre próximos durante estes anos de estudo.

Aos bravos amigos de trabalho do DINE que encaram de forma exemplar o desafio de serem cientistas.

De maneira especial: Ricardo Posagno por me ensinar os primeiros passos durante o mestrado; Paulo Roman pela fabricação do sistema de controle de válvulas utilizado neste trabalho; Diego C.B. Alves pela fabricação dos eletrodos interdigitados e ao Rodrigo V. Salvatierra que colaborou de maneira decisiva para o desenvolvimento deste trabalho. Também agradeço o apoio dos técnicos do centro de microscopia da UFPR e da oficina mecânica do Departamento de Física.

Aos financiamentos de pesquisa: Capes REUNI; CNPq; Rede nacional de pesquisa – Nanotubos e Eubranex – Erasmus Mundus.

Aos professores; Aldo Zarbin, André Ferlauto, Andréia Gerniski, Antonio Ferreira da Silva, Cyro Saul, Ismael Graff, Rodrigo Mossanek e Marilda Munaro pelo tempo dedicado e comprometimento ao participaram das bancas de qualificação e doutorado. Todos contribuíram de forma decisiva para o meu aprendizado e para melhorias deste trabalho.

Aos bons professores que encontrei durante a minha trajetória como aluno, pela dedicação na difícil tarefa de ensinar.

Especialmente à Professora Marcela M. Oliveira, minha co-orientadora e à Professora Lucimara S. Roman, minha orientadora, que durante todos estes anos me guiou pelos caminhos da ciência por meio de seu próprio exemplo, sinceridade, perseverança e, principalmente, otimismo frente aos desafios.

Por último agradeço à Larissa, meu amor, companheira que a mim tem dedicado tanto amor. Você soube como me apoiar moralmente e profissionalmente em todos os momentos, minha linda, minha Lissa.

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre sensores de gás baseados em nanotubos de carbono. Para tanto, um sistema de caracterização de sensores foi desenvolvido a fim de elucidar os fenômenos relacionados a esse tipo de dispositivo. As características elétricas e morfológicas de filmes de nanotubos de carbono depositados por diferentes técnicas foram testadas. A fim de atingir a morfologia mais adequada para o filme de nanotubos, um método de deposição de filmes automontados em interfaces líquidas foi desenvolvido para aplicação em dispositivos sensores de gases. A sensibilidade dos sensores construídos por este método apresentou um valor 3,4 vezes maior que aqueles produzidos por um método convencional. A morfologia dos filmes de nanotubos de carbono mostrou-se estar diretamente ligada à eficiência dos dispositivos sensores. Nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro foram testados como sensores para a detecção do gás oxigênio. Notaram-se singularidades devido à influência do material em seu interior; esse material apresentou uma sensibilidade de 4% para 1% de oxigênio em meio a um fluxo de nitrogênio. O estudo teórico do óxido de ferro hematita, material presente no interior do nanotubos preenchido, demonstrou que a estrutura mais estável para este material é uma configuração antiferromagnética com spins invertidos entre os átomos de ferro ao longo da direção longitudinal da célula unitária hexagonal. A presença de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais nessas estruturas provoca alterações nestas estruturas, modificando sua configuração eletrônica reduzindo a magnetização por átomo de ferro.

Palavras chaves: Sensores; Memórias, Nanotubos de carbono; Hematita; Óxido de ferro.

ABSTRACT

This work presents a study about gas sensors based on carbon nanotubes. Therefore, a sensors' characterization system was developed in order to elucidate the phenomena related to this sort of device. The electrical and morphological characteristics of carbon nanotube films deposited by different techniques were tested. In order to achieve the most suitable morphology for the nanotube films, a deposition method of self-assembled films in liquid interfaces was developed for the application in gas sensors devices. The sensitivity of the sensors that were built by this method was 3.4 times higher than of those produced by a conventional method. The morphology of the carbon nanotube films proved to be directly connected to the sensor devices' efficiency. Carbon nanotubes filled with iron-oxide were tested as sensors for the detection of the gas oxygen. Some singularities were noticed due to the material's influence in its inside; this material showed a sensitivity of 4% for 1% oxygen in a nitrogen flow. The theoretical study of the hematite iron oxide, which is part of nanotubes filling, showed that the most stable structure for this material is an antiferromagnetic configuration with inverted spins between the iron atoms along the longitudinal direction of the hexagonal unitary cell. The presence of oxygen vacancies and interstitial atoms in those structures provoke changes in the structures, modifying their electronic configuration and reducing the magnetization per each iron atom.

Keywords: Sensors; Memories, Carbon nanotubes; Hematite; Iron oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Figura representativa comparando nanomateriais, moléculas de oxigênio e dióxido de carbono.....	18
Figura 1.2 – O número de átomos de paládio na superfície <i>versus</i> o diâmetro da partícula [32].....	19
Figura 1.3 – Formas alotrópicas do carbono: diamante, grafeno, fulereno e nanotubos de carbono [35].....	20
Figura 1.4 – Representação esquemática das diferentes hibridizações para o carbono [36].	21
Figura 1.5 – Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples; (b) nanotubo de carbono multicamadas.	23
Figura 1.6 – (a) Representação dos vetores que referenciam a estrutura de nanotubos de carbono multicamada; (b) figura da estrutura de um SWNT <i>armchair</i> formado por meio do vetor Ch , (c) zigzag e (d) quiral [2].	23
Figura 1.7 – Representação esquemática de um transistor por efeito de campo baseado em um único SWNT.	28
Figura 1.8 – Exemplos de diferentes tipos de funcionalização para SWNT: (a) funcionalização não covalente com polímeros; (b) funcionalização não covalente com moléculas; (c) SWNT preenchidos com fulerenos; (d) funcionalização lateral; (e) funcionalização por meio de defeitos [100].	29
Figura 1.9 – Efeito da temperatura sobre a sensibilidade para os gases CO, H ₂ , C ₂ H ₅ OH e CH ₄ com relação à diferença na condutividade do sensor feito com SnO ₂ [108].	33
Figura 1.10 – Ilustração do potencial <i>versus</i> a distância (r) que a molécula se encontra da superfície: (a) fisissorção, (R) e (A) indicam as regiões de repulsão e atração respectivamente; (b) quimissorção [109].....	36
Figura 1.11 – Representação esquemática da relação entre a diferença de energia para a banda de valência e condução <i>versus</i> a distância da superfície do sólido: (a) representa a região de depleção gerada pela presença de um gás G aceitador de elétrons adsorvido em um semiconductor tipo-n; (b) representa a região de acumulação gerada pela presença de um gás G doador de elétrons na superfície de um semiconductor tipo-n; (c) representação da camada de inversão provocada pelo excesso de cargas acumuladas de sinal oposto na superfície do semiconductor [113].	41
Figura 2.1 – Representação da construção do dispositivo: (a) vidro; (b) metal termicamente evaporado; (c) separação micrométrica; (d) fotografia dos eletrodos	

planares; a região escura indica o metal.	44
Figura 2.2 – Representação esquemática dos processos para obtenção dos eletrodos interdigitados, e fotografia do eletrodo interdigitado sobre vidro.	44
Figura 2.3 – Fotografia do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados e descritos.	46
Figura 2.4 – Fotografia da sonda integrante do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados e descritos.	46
Figura 3.1 – Esquema representativo dos processos de deposição estudados para a formação de filmes de MWNTs e as fotografias dos dispositivos finais. (a) casting; (b) filmes automontados em superfícies líquidas [88].	53
Figura 3.2 – Imagens de microscopia óptica (magnificação 200x) para (a) os dispositivos produzidos pela método de produção de filmes automontados em interfaces líquidas e (b) os dispositivos produzidos pelo método <i>casting</i> . As regiões mais escuras indicam parte do filme metálico do dispositivo ID. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para (c) os dispositivos produzidos pelo método de produção de filmes automontados em interfaces líquidas e (d) os dispositivos produzidos pelo método <i>Casting</i>	55
Figura 3.3 – Espectro Raman das amostras MWNTs automontados e MWNTs <i>casting</i>	56
Figura 3.4 – Sensitividade em função do tempo a uma temperatura de operação de 160 °C. As setas indicam as mudanças na configuração do fluxo que passa sobre a amostra, a cada 20 segundo o fluxo de N ₂ puro é alterado para uma mistura de N ₂ + 10% O ₂ . A linha contínua representa a medida para o dispositivo Automontado e a linha intercalada pelo circulo vazio indica a medida para o dispositivo <i>Casting</i>	58
Figura 3.5 – Análise da temperatura de operação dos dispositivos Automontados: (a) sensibilidade <i>versus</i> temperatura para um fluxo de N ₂ + 10% O ₂ ; (b) condutividade <i>versus</i> temperatura, os quadrados preenchidos se referem a medida realizada a um fluxo de N ₂ + 10% O ₂ , e os quadrados vazios se referem a medida realizada à um fluxo de N ₂	60
Figura 3.6 – Aumento relativo da resistência em função da concentração de oxigênio na mistura N ₂ + O ₂	61
Figura 4.1 – Representação esquemática da síntese de Fe-CNTs pelo método CVD.	65
Figura 4.2 – Imagem Fe-CNTs por microscopia de transmissão (a,b) e microscopia de transmissão em modo alta resolução (c,d). A imagem (d) é a ampliação da região marcada na imagem (c). Imagem: Marcela M. Oliveira.	66
Figura 4.3 – (a) Análise corrente <i>versus</i> tensão para um dispositivo planar construído com Fe-CNTs. O detalhe no interior do gráfico é a análise de MEV do mesmo dispositivo. (b) Análise corrente <i>versus</i> tensão para um dispositivo planar construído com micropartículas de Fe ₂ O ₃ . O detalhe no interior do gráfico é a análise	

de MEV do mesmo dispositivo com a barra de escala 10 μm e 5 μm respectivamente. As setas, em ambos os gráficos, indicam o direção da tensão aplicada durante a medida.68

Figura 4.4 – (a) Análise do dispositivo de memória em funcionamento por 11 minutos. Nessa imagem é possível identificar os níveis de intensidade de corrente para cada estágio (escrever, ler, apagar, ler). (b) Imagem destacando os processos de gravação da informação. Em destaque, a diferença (5 μA) na intensidade de corrente entre o estado gravado e o estado desgravado da memória.69

Figura 4.5 – Corrente elétrica *versus* tempo alternando entre a atmosfera do local da medida e atmosfera rica em nitrogênio: (a) nanotubos de carbono multicamadas preenchidos com óxido de ferro (a separação entre os contados é de $\sim 9 \mu\text{m}$); (b) dispositivos contendo somente Fe_2O_370

Figura 4.6 – (a) Imagem de microscopia óptica para um dispositivo ID contendo o filme automontado de Fe-CNTs; (b) imagem MEV dos Fe-CNT. As regiões escuras em (a) correspondem ao eletrodo metálico.71

Figura 4.7 – (a) Espectro Raman do dispositivo ID Fe-CNTs. D, G e G' indicam os picos característicos para CNTs nessa intensidade de excitação; (b) difratograma de raios X para Fe-CNTs onde Fe indica o pico característico relativo a presença de átomos de ferro [62].72

Figura 4.8 – Condutividade (σ) *versus* a temperatura para um dispositivo ID Fe-CNTs. A curva representada por círculos vazios se refere a análise realizada na presença de nitrogênio e a curva representada por quadrados preenchidos é a análise realizada na presença de uma mistura de nitrogênio mais 10% de oxigênio.73

Figura 4.9 – Análise da condutividade do dispositivo ID Fe-CNTs *versus* a concentração de oxigênio na mistura ($\text{N}_2 + \text{O}_2$).73

Figura 4.10 – Análise da sensibilidade do dispositivo ID Fe-CNTs em função do tempo para o acréscimo de 1% de oxigênio na mistura ($\text{N}_2 + \text{O}_2$). As setas indicam o início e o término da mistura.74

Figura 4.11 – Representação da densidade local de estados para as estruturas de nanotubos de carbono preenchidos em interação com moléculas de gases. As imagens nas partes superior e inferior da figura se referem à densidade de estados e estão relacionadas a bandas de condução e bandas de valência respectivamente. As cores azul e vermelha se referem a configuração do momento de spin para cada átomo. (a) Interação Fe_2O_3 -CNT com a molécula de oxigênio, (b) interação Fe_2O_3 -CNT com a molécula de nitrogênio, (c) interação Fe_3O_4 -CNT com a molécula de oxigênio, (d) interação Fe_3O_4 -CNT com a molécula de nitrogênio.77

Figura 4.12 – Sensibilidade em função do tempo a uma temperatura de 160 $^\circ\text{C}$. As setas indicam as mudanças na configuração atmosférica sobre a amostra, a cada 2 minutos a atmosfera de baixa pressão (vácuo 0,8 atm) é alterado para uma atmosfera contendo apenas oxigênio a uma pressão de 1 atm.. A linha contínua representa a medida para o dispositivo Automontado e a linha intercalada pelo

circulo vazio indica a medida para o dispositivo *Casting*.....78

Figura 5.1 – Estrutura cristalina relaxada para a hematita Fe_2O_3 . As esferas azuis indicam as posições dos átomos de ferro (Fe) e as esferas vermelhas indicam as posições dos átomos de oxigênio (O). (a) Estrutura primitiva para o cristal de hematita, nesta figura as setas indicam a organização dos spins para a estrutura tipo AFM-II; (b) estrutura cristalina com a presença de vacâncias de oxigênio V_O indicadas pelos quadrados; o quadrado de linha continua indica a primeira vacância de oxigênio, já o quadrado de linha tracejada indica a segunda vacância de oxigênio; (c) a esfera de cor escura indica a posição do átomo de oxigênio intersticial (O_i); (d) a esfera cinza-clara indica a posição do átomo de hidrogênio intersticial (H_i) [139]..91

Figura 5.2 – Densidade de estados (DOS) total para o cristal de hematita com diferentes configurações de spin: (a) FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II e (d) AFM-III. O eixo horizontal está relacionado com o maior valor de energia, onde é encontrado um elétron (indicado pela linha tracejada). Este valor de energia coincide com o valor da energia de Fermi (E_f) no caso FM e o valor do máximo da banda de valência (BV) para as outras configurações.93

Figura 5.3 – Densidade de estados (DOS) total com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: V_O e (b) AFM-II: V_O com a presença de vacâncias (linha azul). As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representas em cinza.96

Figura 5.4 – Densidade de estados (DOS) por átomo com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: O_i e (b) AFM-II: O_i com a presença de átomos de oxigênio intersticiais (linha azul). A linha vermelha e a linha tracejada indicam a contribuição dos orbitais s e p do átomo intersticial respectivamente, na análise DOS. As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representas em cinza.97

Figura 5.5 – Densidade de estados (DOS) por átomo com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: H_i e (b) AFM-II: H_i com a presença de átomos de hidrogênio intersticiais (linha azul). A linha vermelha indica a contribuição do orbitais s do átomo intersticial. As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representas em cinza.98

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Resultados para a distância de ligação $d_{\text{tubo-gas}}$, energias de ligação E_b e transferência eletrônica $\Delta Q(e)$ [111].	76
Tabela 5.1 – Propriedades estruturais e magnéticas para as quatro configurações de spin testadas e para a estrutura primitiva de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtida por meio dos cálculos de DFT com a aplicação do método LSDA+ U^{SIC}	92
Tabela 5.2 – Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados apresentados pelas publicações anteriores.	94
Tabela 5.3 – Comparativo entre as estruturas de Fe_2O_3 e o efeito da presença de vacâncias (V_{O}) e átomos intersticiais (O_i e H_i).	95

LISTA DE SIGLAS

B_c	– banda de condução
B_v	– banda de valência
CNT	– <i>carbon nanotubes</i>
CVD	– <i>chemical vapor deposition</i>
E_f	– nível de Fermi
Fe-CNT	– nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro
ID	– interdigitado
LEDs	– <i>light emission diodes</i>
MEV	– microscopia eletrônica de varredura
MET	– microscopia eletrônica de transmissão
MWNT	– <i>multi-walled carbon nanotubes</i>
SCG	– sistema de caracterização de gases
Siesta	– <i>spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms</i>
SWNT	– <i>single wall carbon nanotubes</i>
VASP	– <i>Viena ab-initio simulation pack</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	NANOTECNOLOGIA	17
1.2	NANOTUBOS DE CARBONO	19
1.3	NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS.....	28
1.4	SENSORES	30
1.4.1	PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	34
1.4.2	ASPECTOS ELETRÔNICOS NAS INTERAÇÕES GÁS-SOLÍDO	39
2	EXPERIMENTAL.....	43
2.1	ELETRODOS	43
2.1.1	ELETRODO PLANAR.....	43
2.1.2	ELETRODO INTERDIGITADO	44
2.2	SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES	45
2.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	48
2.3.1	MICROSCOPIA	48
2.3.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN E DE RAIOS X.....	49
3	MWNTs AUTOMONTADOS APLICADOS A SENSORES DE GÁS	50
3.1	SENSORES DE GÁS OXIGÊNIO BASEADOS EM CNTs	50
3.2	DIFERENTES MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE FILMES DE MWNTs.....	52
3.2.1	MORFOLOGIA AUTOMONTADOS <i>VERSUS CASTING</i>	54
3.2.2	SENSORES DE GÁS OXIGÊNIO: AUTOMONTADOS <i>VERSUS CASTING</i>	57
3.3	CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DE SENSORES BASEADOS EM MWNTs AUTOMONTADOS.....	61
4	NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAMADAS PREENCHIDOS COM ÓXIDO DE FERRO	63
4.1	NANOTUBOS DE CARBONO PREENCHIDOS	63

4.2	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CNTs PREENCHIDOS POR ÓXIDOS DE FERRO	64
4.3	CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS FE-CNTs.....	67
4.4	SENSORES DE GÁS BASEADOS EM FE-CNT	70
4.5	COMPARAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL ENTRE FE-CNT E CNT VAZIOS	75
4.6	CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DOS Fe-CNTs	78
5	ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE ÓXIDOS DE FERRO	80
5.1	O CÁLCULO <i>AB-INITIO</i> E O ESTUDO DE MATERIAIS	80
5.1.1	PROBLEMA DE MUITAS PARTÍCULAS.....	81
5.1.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	83
5.1.3	A EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM.....	84
5.1.4	O POTENCIAL TROCA-CORRELAÇÃO	85
5.2	ÓXIDO DE FERRO – HEMATITA (Fe_2O_3).....	87
5.2.1	MÉTODO COMPUTACIONAL	89
5.2.2	RESULTADOS PARA HEMATITA	90
5.2.3	Fe_2O_3 , VACÂNCIAS E ÁTOMOS INTERSTICIAIS	95
5.2.4	CONCLUSÕES SOBRE A ANÁLISE ESTRUTURAL DA HEMATITA	98
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICE.....	119

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOTECNOLOGIA

Vários materiais podem apresentar melhorias ou mesmo novas propriedades quando uma de suas fases é reduzida à escala quase atômica [1]. Este fato deu início a um novo ramo da tecnologia chamado nanotecnologia. O termo *nano* denomina a fração de uma unidade dividida em um bilhão de partes; na escala métrica esta fração corresponde ao comprimento de uma junção de alguns poucos átomos. Resumidamente, a nanotecnologia pode ser entendida como uma tecnologia de design, fabricação e aplicação de materiais em escala nanométrica. Da mesma forma, a ciência dedicada a esta escala, deve incluir a compreensão das propriedades físicas e dos fenômenos que envolvem nanomateriais e nanoestruturas.

A redução das dimensões de uma partícula até a escala nanométrica proporciona inevitavelmente o aumento da razão entre a área superficial e o volume do material. Nessas dimensões, interações quânticas são favorecidas, uma vez que o tamanho da nanopartícula passa a apresentar valores próximos ao comprimento de onda do elétron e da luz visível. Tais fatores acabam por influenciar as propriedades ópticas, térmicas, químicas, magnéticas, eletrônicas e eletroquímicas desses materiais [2, 3]. Certamente, o estudo de fenômenos em escala nanométrica não é um fato recente; como exemplo disso, no ano de 1857, Faraday já havia reportado a mudança na coloração de uma dispersão de partículas de ouro devido à influência do seu tamanho (atualmente é possível afirmar que tais partículas tinham tamanho nanométrico) [4]. Entretanto, a pesquisa de materiais em escala *nano* passou a receber maior destaque no início da década de 1980 com o surgimento da microscopia de força atômica e tunelamento [5, 6]. Essa técnica permitiu o estudo e reconhecimento de materiais em escala atômica, despertando o interesse para os fenômenos que ocorrem nesta escala.

Materiais nanoestruturados são aqueles com ao menos uma dimensão (ou fase) em escala nanométrica; os exemplos mais recorrentes são: nanopartículas, nanotubos e filmes finos. A utilização de materiais nessa escala ou mesmo a síntese de novas estruturas nanométricas como nanotubos e nanopartículas proporcionou um grande impulso para inúmeras aplicações tecnológicas [1]. De fato, espera-se que a nanotecnologia possa influenciar todos os meios de produção e produtos de forma significativa [7]. Atualmente a nanotecnologia tem apresentado vários avanços nas mais diversas aplicações, tais como; tecidos bactericidas [8-10], compósitos de alta resistência [11-13], armazenamento de energia [14-16], diversas aplicações em sensores [17-22], dispositivos de emissão de campo (displays) [23-25], dispositivos semicondutores nanométricos [26-29], sondas [30, 31], entre outros.

A Figura 1.1 é um comparativo de diferentes estruturas em escala nanométrica em relação a algumas moléculas gasosas a temperatura ambiente.

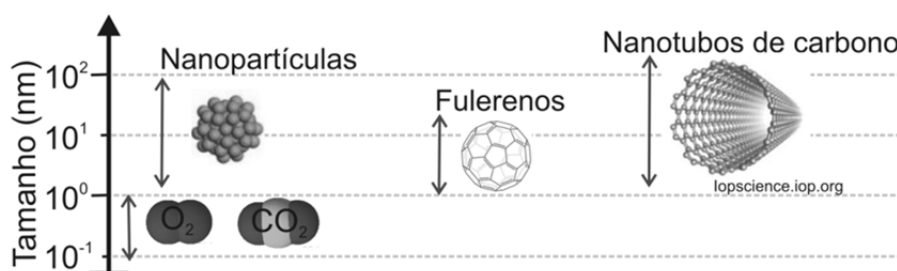


Figura 1.1 – Figura representativa comparando nanomateriais, moléculas de oxigênio e dióxido de carbono.

A proporção de átomos na superfície muda drasticamente com a redução do volume da partícula. Por exemplo, para um cubo de átomos de ferro com 1 cm^3 de volume, o percentual de átomos da superfície é de $10^{-5}\%$. No momento em que este cubo é reduzido até o volume de 10^3 nm^3 , a proporção de átomos na superfície do sólido sobe para 10%. Um estudo referente a esse fato é mostrado na Figura 1.2, que relaciona a porcentagem de átomos na superfície de nanopartículas de paládio *versus* o seu diâmetro.

O aumento do percentual de átomos na superfície do material é responsável pelo aumento da sua energia de superfície. Esta energia está relacionada à

diferença energética entre o interior do material e a sua superfície, uma vez que na superfície do material os átomos se encontram em um estado de menor ordenamento devido a não presença de átomos vizinhos de mesma espécie. A energia de superfície é um fator-chave para inúmeras propriedades dos materiais, como o transporte elétrico e térmico, reatividade e estabilidade química, entre outros. Dessa forma, a redução de partículas a escala nanométrica aumenta significativamente a energia de superfície do material. Assim, é possível concluir que várias propriedades dos materiais, como as citadas anteriormente, podem ser potencializadas com a redução das partículas à escala nanométrica.

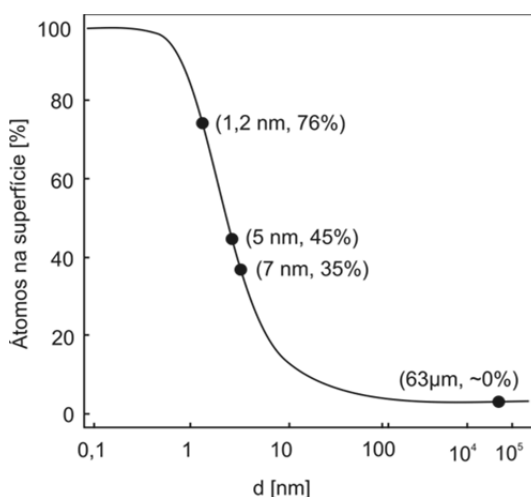


Figura 1.2 – O número de átomos de paládio na superfície *versus* o diâmetro da partícula [32].

A próxima seção deste texto é dedicada às propriedades e utilizações dos nanotubos de carbono. Este nanomaterial tem se destacado como um material versátil e de alto potencial para aplicações em tecnologia [2].

1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

O elemento carbono pode ser considerado o mais versátil presente na tabela periódica; a variedade de ligações químicas existentes entre os átomos de carbono possibilita a formação de diferentes configurações estruturais. Tais estruturas podem ser utilizadas nas mais diversas aplicações, como por exemplo: em materiais

extremamente macios, como uma espuma de poliuretano ou em materiais de alta dureza como o diamante. O carbono também é encontrado em materiais isolantes elétricos como a borracha natural [33] ou até mesmo em materiais condutores elétricos e térmicos de alto desempenho como o grafite [34].

Na natureza podemos encontrar diferentes estruturas contendo exclusivamente átomos de carbono; estas são conhecidas como formas alotrópicasⁱ do carbono. A diferença nas propriedades entre tais formas está relacionada à maneira como seus átomos estão arranjados. As principais formas alotrópicas do carbono são o diamante, o grafeno, o fulereno e o nanotubo. A Figura 1.3 é uma ilustração dessas estruturas.

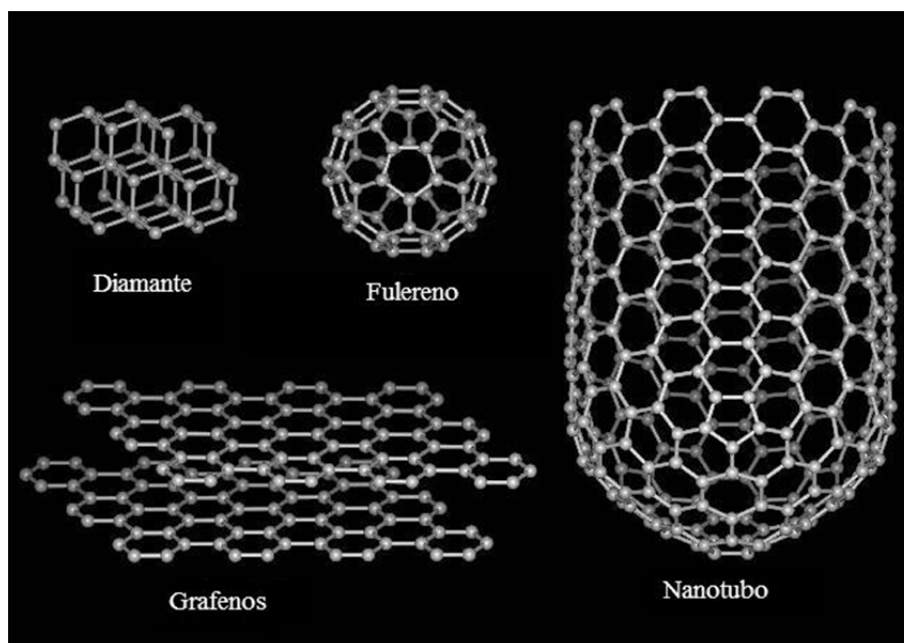


Figura 1.3 – Formas alotrópicas do carbono: diamante, grafeno, fulereno e nanotubos de carbono [35].

As diferentes propriedades físicas e químicas entre as formas alotrópicas de carbono podem ser explicadas pelo tipo de ligação existente entre os átomos da rede. O carbono tem seis elétrons distribuídos entre os orbitais $1s$, $2s$ e $2p$; fato este que possibilita a realização de quatro ligações com seus vizinhos, nas quais é mais favorável a participação dos orbitais $2s$ e $2p$. Esse tipo de interação é denominado

ⁱ Alotropia: fenômeno em que um mesmo elemento é capaz de formar diferentes estruturas cristalinas com diferentes propriedades físicas, contendo apenas um único tipo de átomo.

hibridização, uma vez que essas interações geram orbitais híbridos diferentes dos átomos que o geraram. Tais hibridizações são resultados de interferências construtivas e destrutivas entre os elétrons dos átomos de carbono.

Existem três tipos recorrentes de hibridização para ligações carbono-carbono: as interações entre um orbital tipo s e três orbitais tipo p com um ângulo de $109,5^\circ$ entre as ligações, distribuídas tridimensionalmente, são denominadas hibridização tipo sp^3 ; interações entre um orbital tipo s e dois tipo p , distribuídas com um ângulo de 120° formando um plano comum, são denominadas hibridização tipo sp^2 ; para ligações entre um orbital tipo s com um orbital tipo p , com ângulo de 180° e geometria linear, é formada uma hibridização tipo sp . A Figura 1.4 ilustra os diferentes tipos de hibridização para o átomo de carbono, assim como seus orbitais.

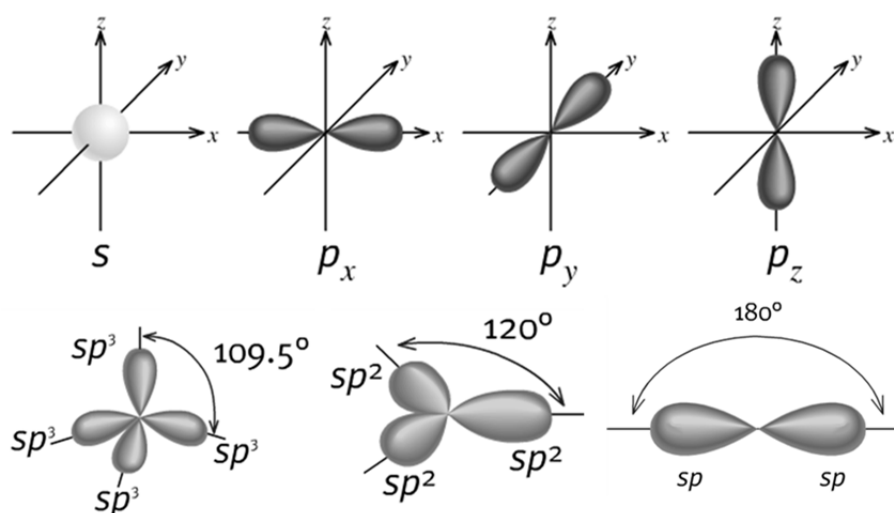


Figura 1.4 – Representação esquemática das diferentes hibridizações para o carbono [36].

O tipo de hibridização entre os átomos de carbono é o fator determinante das propriedades do material. Por exemplo, a estrutura do diamante tem um átomo de carbono ligado a quatro átomos de carbono vizinhos, com uma hibridização tipo sp^3 . Essa interação é responsável pela dureza e resistência mecânica do material. No diamante, a hibridização sp^3 tem o orbital p totalmente preenchido por elétrons; tornando-o um isolante elétrico e transparente à luz visível. Nas estruturas de grafenos, fulerenos e nanotubos de carbono, um átomo de carbono está ligado a outros três átomos vizinhos em uma rede hexagonal planar; este tipo de interação é

resultado de uma hibridização tipo sp^2 . As características de tenacidade do material e também opacidade estão relacionadas a esse tipo de hibridização [35].

A hibridização sp^2 pode tornar o material um condutor elétrico, pois a existência de uma direção do orbital p , não hibridizado, permite que alguns elétrons estejam delocalizados entre os átomos de carbono. Assim, essas formas alotrópicas do carbono com hibridização sp^2 acabam por se tornar interessantes não só do ponto de vista das propriedades mecânicas, mas também por apresentarem um comportamento favorável para utilização em equipamentos eletrônicos.

Dentre esses materiais, o nanotubo de carbono (CNTⁱⁱ) se destaca dentro da comunidade científica e indústria, pois suas propriedades mecânicas e elétricas apresentam um desempenho extraordinário em relação aos materiais convencionais. Desde a descoberta do CNT em 1991 por Iijima [37], inúmeras aplicações têm sido sugeridas para a sua utilização [38-41]. Algumas das aplicações em destaque são especialmente aquelas que combinam a resistência mecânica e a condução elétrica do material [42-45]. Atualmente vários exemplos de utilização dos CNTs em aplicações tecnológicas estão sendo sugeridos, como: sensor de gases [17, 46-53], diodos emissores de luz (*LEDs*) [54], *displays* [55, 56], fotodetectores [57], transistores [58-64], nanofibras e compósitos ultrarresistentes [65-69], além de muitas outras aplicações.

Os nanotubos de carbono podem ser divididos principalmente em duas classes: os que são formados apenas por uma camada de grafeno, chamados de nanotubos de parede única (SWNTs),ⁱⁱⁱ e aqueles formados por paredes múltiplas de grafeno (MWNTs).^{iv} Na Figura 1.5 é possível visualizar as duas classes de nanotubos encontradas.

A estrutura do SWNT pode ser determinada por um vetor de translação \vec{T} . Na Figura 1.6 (a) é possível visualizar dois vetores \vec{T} que determinam nanotubos com diferentes quiralidades.^v A orientação do vetor \vec{T}_2 , perpendicular ao lado do hexágono formado pelos átomos de carbono, gera nanotubos tipo *armchair*, uma

ⁱⁱ CNT: do inglês, *carbon nanotubes*. Optou-se pela manutenção das siglas em inglês uma vez que esta utilização já está consolidada no meio acadêmico.

ⁱⁱⁱ *Single wall nanotubes*: do inglês, nanotubos de parede única.

^{iv} *Multi wall nanotubes*: do inglês, nanotubos de paredes múltiplas.

^v Quiralidade: propriedade que distingue um objeto de sua imagem especular. Para nanotubos de carbono esse termo denomina a de repetição dos átomos de carbono em suas paredes.

representação dessa classe de nanotubos pode ser visualizada na Figura 1.6 (b). O vetor \vec{T}_1 , paralelo aos lados do hexágono, descreve a formação dos nanotubos tipo ziguezague, representados pela Figura 1.6 (c). Qualquer outra posição do vetor translação gera nanotubos do tipo quiral, representados pela Figura 1.6 (d).

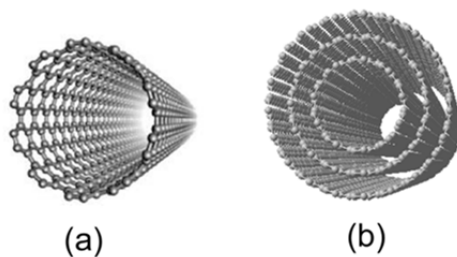


Figura 1.5 – Representação esquemática das estruturas dos nanotubos de carbono: (a) nanotubo de carbono de parede simples; (b) nanotubo de carbono multicamadas.

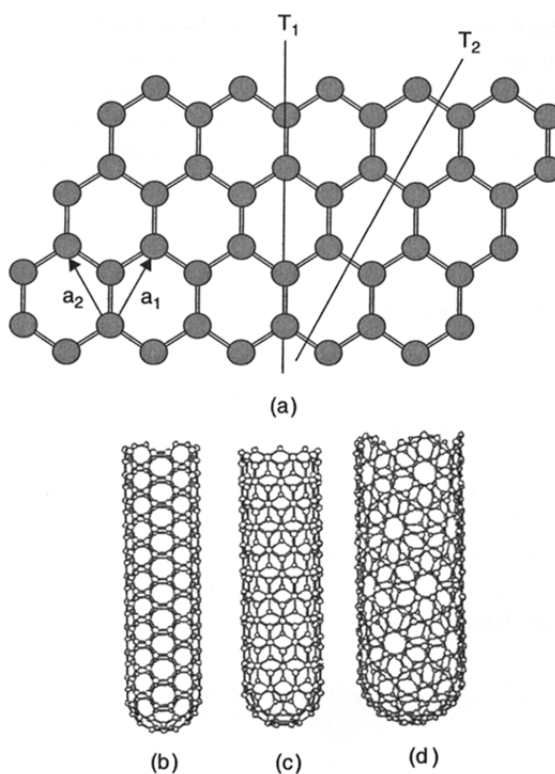


Figura 1.6 – (a) Representação dos vetores que referenciam a estrutura de nanotubos de carbono multicamada; (b) figura da estrutura de um SWNT *armchair* formado por meio do vetor C_h , (c) ziguezague e (d) quiral [2].

O vetor \vec{C}_h descreve o enrolar da folha de grafeno e é perpendicular ao vetor \vec{T} . O vetor quiral, equação 1.1, pode ser escrito em função dos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (Figura 1.6 (a)), os quais representam a estrutura de repetição de um átomo de carbono em relação a outros dois átomos vizinhos localizados na rede do grafeno. Os valores de n e m são números inteiros que caracterizam a estrutura do nanotubo. Dessa forma, um SWNT pode ser indexado por apenas dois números (n, m) , se a distância entre os átomos de carbono (a_{c-c}) permanecer a mesma, sendo que tipicamente este valor é de 1,421 Å para o grafite.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

O diâmetro e o ângulo quiral do nanotubo estão relacionados com o vetor \vec{C}_h , e também podem ser determinados pelos índices (n, m) . As equações 1.2 e 1.3 demonstram os cálculos do diâmetro D de um nanotubo e o ângulo quiral θ :

$$D = \frac{(3)^{1/2} a_{c-c} (m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)} \quad (1.3)$$

Essas três categorias de nanotubos têm propriedades distintas: todos os *armchair* apresentam propriedades metálicas a temperatura ambiente e as outras duas estruturas podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do diâmetro do nanotubo [70]. O diâmetro dos nanotubos varia entre 0,4 nm e 3 nm para os SWNTs e de 1,4 nm até 100 nm para os MWNTs [38].

Os métodos usuais de fabricação de nanotubos de carbono são: descarga em arco-voltaico [71], desbaste por laser de alta potência [72] e deposição por vapore químicos [73]. Tais técnicas foram e continuam sendo extensivamente estudadas a fim de se produzir CNTs com controle e qualidade. Uma descrição detalhada de cada técnica deve ser apresentada e discutida em trabalhos específicos devido a

grande quantidade de variáveis presentes em cada síntese. Durante a última década, um grande esforço por parte de indústrias e cientistas foi feito para se fabricar nanotubos em larga escala, reduzindo assim o custo final. Qualquer uma das técnicas citadas acima produz SWNTs ou MWNTs com uma grande concentração de impurezas. Estas impurezas podem ser removidas com um tratamento ácido. Porém, esse fato, além de possivelmente danificar os nanotubos, pode introduzir outras impurezas no material e ainda aumentar os danos ambientais relativos ao processamento dos CNTs. Um desafio para os fabricantes de nanotubos é conseguir uma síntese na qual todos os nanotubos tenham as mesmas características físicas e propriedades elétricas, pois isso representa um grande problema para a fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em CNTs, uma vez que, em determinada quantidade de material produzido, nanotubos metálicos e semicondutores com diferentes características estarão presentes na amostra.

Os nanotubos de paredes múltiplas, sem a presença de defeitos, possuem propriedades eletrônicas similares aos SWNTs. Isso acontece devido à condução eletrônica ocorrer preferencialmente na direção longitudinal do nanotubo e assim há pouca interação entre as paredes. Essa propriedade permite ao nanotubo suportar uma grande intensidade de corrente elétrica e térmica [74]. Medidas de condutividade térmica para MWNTs apresentaram excelentes taxas de transporte de calor ($>3000 \text{ W/m.K}$); maior até mesmo que o diamante natural e o grafite (ambos 2000 W/m.K) [75]. Além disso, propriedades supercondutoras também foram observadas para CNTs em temperaturas de $\sim 0,55 \text{ K}$ para SWNT com diâmetros de $0,5 \text{ nm}$ a $1,4 \text{ nm}$ [76].

A utilização de materiais nanométricos em compósitos^{vi} é apresentada como uma aplicação imediata para os nanotubos de carbono. Fazendo uso de outro material de interesse é possível utilizar as propriedades de ambos os materiais de maneira sinérgica [77]. A inserção de nanotubos em uma matriz polimérica é uma das propostas mais visadas comercialmente, tanto para o uso em eletrônica como para o aumento do valor da resistência mecânica dos compósitos [69]. No caso da construção de compósitos utilizando como matriz polímeros semicondutores, o limite na quantidade de nanotubos de carbono que é possível inserir na matriz para que

^{vi} Compósitos: material composto por dois ou mais materiais diferentes, misturados ou sintetizados resultando em um material com novas diferentes dos materiais isolados.

ocorra um aumento na condutividade do material, está entre 1% e 5% em peso para os MWNTs [77]. Comercialmente, há uma grande expectativa em relação ao uso de nanotubos de carbono em plásticos utilizados para revestimento de embalagens que necessitam de blindagem eletrostática, como por exemplo, o caso do aparelho de telefone celular [78, 79].

Para aplicações que visam o melhor desempenho mecânico, o SWNT tem apresentado resultados superiores – na direção longitudinal do tubo – quando comparado a qualquer outro material, apresentando o maior módulo de Young^{vii} já medido (51,4 TPa) até o momento [80, 81]. A utilização de SWNTs em uma matriz polimérica de alta resistência mecânica apresenta um limite de percolação^{viii} reduzido, mas que pode aumentar essa resistência em algumas ordens de grandeza.

Inversamente proporcional ao seu diâmetro, o nanotubo de carbono tem uma grande área ativa e alta densidade de poros. Esta propriedade, junto com a condutividade e a resistência mecânica, faz do nanotubo de carbono um material atrativo para o uso como eletrodo em dispositivos ou até mesmo misturado com a camada ativa^{ix} do dispositivo, com o objetivo de melhorar a injeção de carga em um dos eletrodos. A baixa resistência elétrica apresentada pelos CNTs facilita o transporte até o eletrodo, reduzindo a resistência de contato.

Um exemplo da utilização de CNTs em dispositivos é a aplicação em supercapacitores^x feitos a partir de nanotubos. Esses capacitores têm uma capacitância com valores típicos entre ~15 e ~200 F/g [82, 83]. Supercapacitores podem ser utilizados como atuadores eletromecânicos (piezelétrico^{xi}) para realização de trabalho mecânico, uma vez que, com o armazenamento de carga ocorre uma variação no comprimento do nanotubo, que pode chegar a mais de 1% de seu tamanho original. Devido a sua grande capacidade de injeção de carga – 20 kW/kg para densidades de energia ~7 W.hora/kg –, os CNTs podem vir a ser uma solução técnica para melhoria do desempenho de automóveis movidos a eletricidade, melhorando a potência de aceleração do motor. Outro fator atrativo – visando à

^{vii} Módulo de Young: módulo de elasticidade no qual a tensão de compressão e a de deformação apresentam um comportamento linear.

^{viii} Percolação: medida do limite de transição entre estados físicos.

^{ix} Camada ativa: material que contribui com a propriedade desejada em uma aplicação.

^x Capacitor: componente que armazena energia num campo elétrico, acumulando cargas elétricas.

^{xi} Piezelétrico: materiais que sofrem modificações mecânicas com a aplicação de um potencial elétrico.

aplicação em motores elétricos – é o tempo de descarga relativamente curto dos nanotubos, tipicamente 7 ms para dez MWNTs ligados em série, com uma operação acima de 10 volts [84, 85]; se comparado a um capacitor baseado em carbono, esse tempo pode chegar até a 6 s [86].

A indústria de dispositivos eletrônicos apresenta um elevado interesse pela utilização de SWNT e MWNT, em dispositivos emissores de luz ou mais amplamente chamados de emissores de campo [55, 56], como *LEDs* [54], *displays* para painéis flexíveis [87, 88], lâmpadas [89, 90], emissores de raios-X e microondas [91, 92]. Nesses dispositivos os CNTs atuam como injetor de cargas (eletrodos), melhorando o desempenho dos materiais emissivos. Superfícies de CNTs, como eletrodos em dispositivos com a função de emissão de luz, apresentam ótimo desempenho de intensidade luminosa por um longo período de tempo com o uso de um potencial elétrico relativamente baixo. Também foram reportados altos valores para a intensidade de corrente, como 4 A/cm², quando comparados com os 10 mA/cm², utilizados para o *display* comercial de emissão de campo [24]. O *display* plano é uma das utilizações mais visadas para o uso de nanotubos de carbono, devido aos altos lucros que este ramo oferece para a indústria. Entretanto, a sua produção é de difícil reprodutibilidade e requer uma eletrônica complexa, fato que impossibilitou até o momento a produção comercial destes dispositivos baseados em CNTs. As vantagens do uso de nanotubos em relação ao *display* de cristal líquido são: o baixo consumo de energia, o alto brilho, o alto ângulo de visão, uma rápida taxa de resposta e baixa temperatura de operação.

Um fator atraente, além de seu tamanho nanométrico, é a sua capacidade de suportar densidades de corrente maiores que 10⁹ A/cm², sendo que o limite de densidade de corrente para os metais normalmente é de ~ 10⁵ A/cm² [93, 94]. Esse fator é um limitante uma vez que os nanotubos – na maior parte das aplicações – devem estar ligados a um metal como eletrodo e a resistência entre os contatos metálicos e o nanotubo acaba por não permitir tais correntes.

O transistor^{xii} de efeito de campo baseado em nanotubos de carbono (CNT-FET) é um dispositivo que tem chamado a atenção da indústria e comunidade científica. O princípio fundamental é colocar o nanotubo entre dois contatos (fonte e dreno) e a “porta” logo abaixo, separada por um isolante com a menor espessura

^{xii} Transistor: dispositivo que limita a passagem de corrente.

possível, como mostrado na Figura 1.7. Tal dispositivo apresenta uma condutividade unidirecional, favorecendo processos de condução balística^{xiii}.

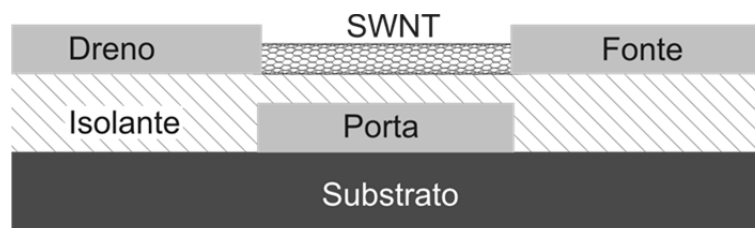


Figura 1.7 – Representação esquemática de um transistor por efeito de campo baseado em um único SWNT.

Para a fabricação de nanotubos de carbono de parede única, o limiar entre se obter um nanotubo semicondutor ou um metálico é muito pequeno, pois depende fortemente das condições do ambiente no qual ele foi feito, sobre as quais o operador normalmente não tem controle; esse fator determina o funcionamento ou não do dispositivo semicondutor. Uma possível solução para este problema é fazer um desbaste de um MWNT até que este se torne um SWNT com as propriedades eletrônicas desejadas retirando camadas por meio de um feixe de elétrons. No entanto, esse método apresenta grandes dificuldades técnicas de produção em massa [95, 96].

1.3 NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS

A funcionalização^{xiv} de um nanotubo de carbono tem por objetivo agregar novas propriedades ao material, ou mesmo facilitar a sua manipulação. Em todas as suas formas, nanotubos de carbono são difíceis de dispersar em meios líquidos e não dissolvem em água ou em solventes orgânicos [97-99]. Essa dificuldade de dispersão tem consequências na formação de filmes para dispositivos e compósitos. Existem diversos tipos de funcionalização para os nanotubos de carbono, assim

^{xiii} Condução balística: condução de cargas sem espalhamento por colisões.

^{xiv} Funcionalização: modificação da superfície do material com o objetivo de agregar novas funções ao material como um todo.

como representado na Figura 1.8 na qual é possível visualizar alguns tipos de funcionalizações de SWNT.

A funcionalização dos nanotubos de carbono possibilita a fabricação de nanomateriais multifuncionais. Assim como mostrado na Figura 1.8, a funcionalização permite a criação de novos compósitos baseados em nanotubos de carbono combinados com polímeros, metais e óxidos. O uso de outro material em conjunto com os nanotubos torna possível combinar as propriedades de ambos de forma sinérgica [100, 101]. A inserção de nanotubos em uma matriz polimérica é uma das propostas mais visadas comercialmente, tanto para o uso em eletrônica como para o aumento do valor da resistência mecânica dos compósitos nanotubo/polímero [43, 81].

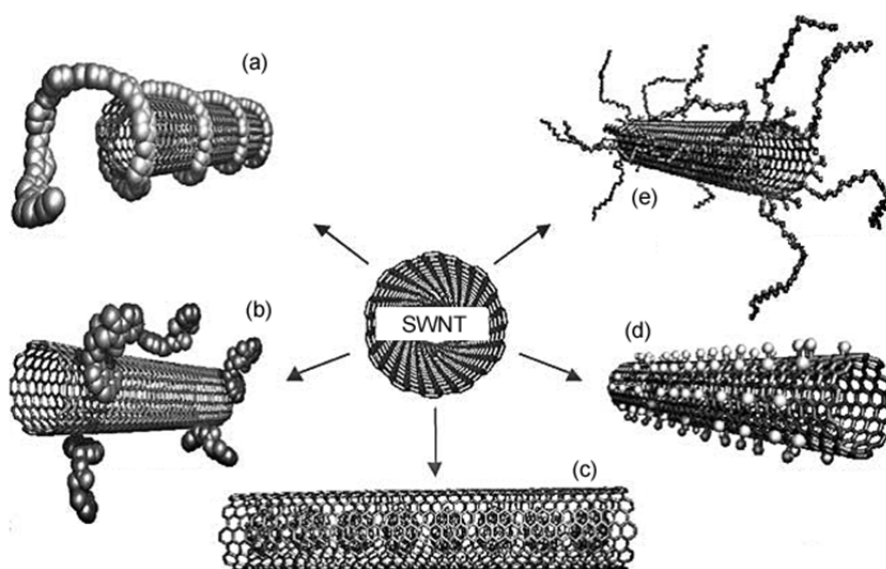


Figura 1.8 – Exemplos de diferentes tipos de funcionalização para SWNT: (a) funcionalização não covalente com polímeros; (b) funcionalização não covalente com moléculas; (c) SWNT preenchidos com fulerenos; (d) funcionalização lateral; (e) funcionalização por meio de defeitos [100].

Outra possibilidade interessante é a funcionalização de nanotubos de carbono com o preenchimento de seu interior com nanopartículas e óxidos. Nanotubos de carbono preenchidos podem ser obtidos em processos *in situ* ou em processos pós-síntese via funcionalização química. No caso da síntese de nanotubos de carbono preenchidos *in situ*, o material que o preenche atua como nucleante, facilitando a formação da nanoestrutura [102]. Processos de

preenchimento pós-síntese são mais diversos e podem ser realizados em meio gasoso ou líquido; nesse processo, o material inserido no interior do tubo deve ter um diâmetro compatível com o nanotubo.

Existe um longo caminho a percorrer até que seja possível a construção de dispositivos baseados na utilização de um único nanotubo de carbono, devido às dificuldades de manipulação. A proposta de utilização de uma quantidade maior de CNTs no mesmo dispositivo, ao invés de apenas um único nanotubo, tem se mostrado uma solução interessante para dispositivos elétricos e materiais para reforço mecânico. Ao longo do texto anterior foram citadas várias formas de utilização de CNTs em massa, que estão tornando viável a imediata utilização dos CNT em várias aplicações tecnológicas.

Diariamente temos contato com diversos tipos de dispositivos eletrônicos, como chips, memórias, processadores, sensores, diodos emissores de luz (LEDs), lasers, fotodetectores e células solares, entre outros. Dentre os dispositivos eletrônicos mais utilizados em aplicações industriais e comerciais estão os sensores de gás, que desempenham um importante papel no monitoramento de processos e na qualidade do ambiente laboral. A seção seguinte é uma introdução sobre esse dispositivo, o qual é objeto de interesse desta tese.

1.4 SENSORES

Na natureza, muitos materiais orgânicos e inorgânicos podem agir como sensores de gás. Podemos citar como exemplo as mudanças de cores das folhas de uma árvore ou uma mutação de uma borboleta devido à poluição de monóxido de carbono. Sensores naturais – como os citados anteriormente – comumente têm um tempo de resposta relativamente longo (semanas, meses e até anos). No entanto, para a saúde e a qualidade do ar nos ambientes em que habitamos, é necessário um acompanhamento constante e rápido dos gases no ambiente. A demanda por sensores de gás cresce cada vez mais, acompanhando o aumento da atividade industrial que precisa monitorar a produção de gases tóxicos ou explosivos, garantindo assim a saúde do seu trabalhador e a de toda a população.

Instituições governamentais, responsáveis pela regulamentação das condições ambientais, normatizam de forma precisa a necessidade do monitoramento da atmosfera em situações de trabalho e ambientes públicos. O “programa de prevenção de riscos ambientais (NR 9)” [103] – norma regulatória do Ministério do Trabalho – é um exemplo de um conjunto de normas brasileiras que visam o monitoramento da qualidade dos ambientes onde ocorrem atividades laborais. A regulamentação da concentração dos gases no ambiente de trabalho é normatizada de forma mais específica no documento “agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho (NR 15)” [104]. Nesse documento é possível encontrar a concentração permitida para a exposição de trabalhadores à agentes químicos. Como exemplo, é possível citar a norma relativa à concentração de oxigênio no ambiente laboral. Segundo a NR 15, a concentração mínima de oxigênio deverá ser 18% em volume. Dessa forma, situações nas quais a concentração de oxigênio apresentar níveis abaixo desse valor serão consideradas de risco grave e iminente. O oxigênio, constituinte da atmosfera a uma concentração de 20,9% em volume, pode ser rapidamente consumido por processos industriais reduzindo assim sua concentração em meio a atmosfera local. A fim de detectar tal redução na concentração de um determinado gás – como, por exemplo, o oxigênio – a utilização de sensores eficientes, portáteis e baratos é fundamental.

A detecção de moléculas de gases pode ser feita através das reações químicas de um determinado produto com o gás que se deseja monitorar. As mudanças observadas devido à reação podem ser percebidas na coloração, morfologia, *pH* do material, comportamento elétrico, transparência óptica, entre outros. Esses dispositivos sensores de gás podem ser classificados quanto ao fenômeno físico-químico envolvido no processo de detecção. Dentre os sensores mais relevantes estão os sensores eletroquímicos, catalíticos, infravermelho, foto-iônico e estado sólido. Esse último monitora a presença de determinado gás por meio de medidas elétricas em dispositivos eletrônicos. Tais dispositivos podem ser construídos para monitorar variações de corrente elétrica (ou resistência) em um dispositivo previamente calibrado, que ao entrar em contato com o gás a ser detectado, apresenta variações no sinal elétrico emitido pelo dispositivo.

Um desafio na fabricação de um sensor de gás eletrônico é combinar as

mudanças químicas ou físicas – que ocorrem em um material quando ele está em contato com um gás – com alterações detectáveis em suas propriedades elétricas. Além disso, é importante que estes dispositivos sejam protegidos da abrasão, apresentem baixa dispersão dos dados, tenham uma eletrônica simples, bem como um baixo custo.

O objetivo da caracterização de um sensor é conhecer de maneira precisa as interações entre o material detector e o gás, para garantir a reprodutibilidade e confiabilidade do sensor e encontrar assim as condições ótimas de operação. Essa caracterização envolve muitos parâmetros de funcionamento em diferentes condições de operação. As propriedades químicas e físicas dos materiais utilizados em sensores são afetadas por impurezas do material e estas devem ser consideradas nas reações químicas que ocorrem no material. A maioria das impurezas está localizada na sua superfície, o que torna mais fácil a remoção de parte delas por um processo de limpeza, mas, ao mesmo tempo, esse processo pode alterar as características do material.

A resposta do dispositivo é afetada por vários parâmetros, o que dificulta a existência de dois sensores da mesma produção com exatamente as mesmas características. Portanto, é importante procurar um parâmetro ótimo para fabricação com um mínimo de sensibilidade garantido. Um dos parâmetros mais importantes do sensor é a temperatura de operação [105]. Por princípio, esta é uma característica dos materiais envolvidos no processo de adsorção, que por sua vez depende da energia de interação entre a superfície do material e o gás [106]. A reatividade química da superfície do material está fortemente relacionada a este parâmetro, como demonstrado na Figura 1.9 para um sensor contendo como material ativo SnO_2 . A condutância do dispositivo muda intensamente com o aumento da temperatura. Nessa figura é possível encontrar a temperatura ótima de operação, para diferentes gases.

Basicamente, um dos principais desafios da busca por um material capaz de operar como um sensor de gás é encontrar um material que possa detectar adequadamente diferentes gases, levando-se em consideração que este gás se encontra na atmosfera em meio a outros gases que podem interferir na medida. Dois exemplos disso são o vapor de H_2O e CO_2 que estão sempre presentes em um ambiente de atmosfera normal e que interagem com o material sensor mudando sua

resposta [107]. Para isolar este problema e ter certeza sobre a resposta de condutividade elétrica, é importante definir a linha de base da medida efetuada no gás utilizado como referência; desta maneira cria-se uma base comum para identificar corretamente o gás de interesse.

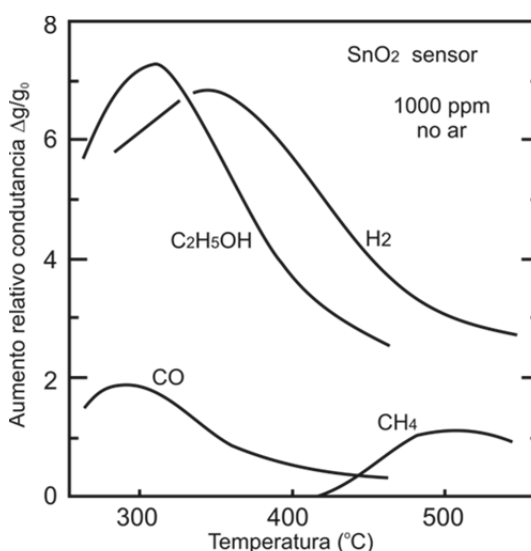


Figura 1.9 – Efeito da temperatura sobre a sensibilidade para os gases CO, H_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ e CH_4 com relação à diferença na condutividade do sensor feito com SnO_2 [108].

Um dos parâmetros a ser definido é a sensibilidade (S) em porcentagem que é definida como:

$$S = \left(\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_2} \right) \times 100 \quad (1.4)$$

onde σ_1 e σ_2 podem ser os parâmetros de medidas mais simples de se adquirir na presença do gás analisado e do gás base, respectivamente [108]. Por exemplo, é possível medir a resistividade do material na presença do gás a ser analisado e na presença do ar atmosférico padrão e assim comparar os dois resultados. O ponto principal é encontrar alguma característica do sensor que seja alterada no maior percentual possível quando o dispositivo estiver em contato com o gás que se deseja detectar.

Um fenômeno bem conhecido de um material semicondutor é a mudança significativa na resistência elétrica quando as moléculas de um gás são adsorvidas na sua superfície. Essa característica faz com que seja possível construir sensores de gás baseados em alterações na resistência elétrica ou condutividade.

Para a maioria dos sensores, as moléculas do gás devem ser primeiramente adsorvidas sobre a superfície do material sensível, e então ser detectado como uma alteração nas propriedades elétricas do material. Portanto, deve-se entender como uma molécula de gás adsorvida afeta as propriedades elétricas dessas superfícies. Isso requer uma compreensão profunda do processo de adsorção destas moléculas.

1.4.1 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Um material pode ser identificado pelo seu arranjo atômico ou molecular. Este arranjo é uma característica intrínseca da sua fase sólida no seu estado de menor energia. A identificação dessa estrutura sólida é realizada mediante a determinação dos átomos e de suas posições. Para o caso cristalino, a organização atômica apresenta uma periodicidade ao longo do interior do material, porém, próximo à superfície do sólido, o conceito de cristalinidade perde força, uma vez que o arranjo atômico passa a se comportar de forma diferente do interior do material. Tal fato ocorre devido a mudanças nas configurações atômicas, como consequência da não proximidade de átomos vizinhos de mesma espécie. Dessa forma, a superfície do material tende a apresentar propriedades diferentes do seu interior. Assim, a superfície do material desempenha um papel fundamental na dinâmica de interações que ocorrem na interface entre o material e o meio que o circunda. Processos físicos e químicos ocorridos na superfície podem também ser conhecidos como fenômenos de interface, uma vez que é na interface do sólido que ocorre a maioria dos processos reativos do material com o meio.

Moléculas no estado gasoso podem interagir com a superfície do material de duas maneiras diferentes: por adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). A diferença entre fisissorção e quimissorção é caracterizada pelas forças que mantêm a substância próxima à superfície do sólido. Para todos os tipos de adsorção existe uma distância específica em que o gás adsorvido se encontra em

um estado de menor energia. Naturalmente esse é o arranjo mais estável e com maior probabilidade de ocorrência.

A fisissorção está relacionada à interação de van der Waals entre o adsorvido e a superfície do material. Esse processo ocorre por acomodação da molécula de gás, que perde energia por vibração ou transferência de calor. As interações de van der Waals são consideradas fracas e a entalpia típica é da ordem de 20 kJmol^{-1} [109]. As forças envolvidas nesses processos podem ser associadas ao gradiente de um potencial escalar, como o representado pela equação 1.5.

$$\vec{F} = -\overrightarrow{\text{grad}}\varphi \quad (1.5)$$

O potencial escalar φ é a soma de todos os potenciais atrativos φ_A e repulsivos φ_R . O potencial atrativo é determinado pelas seguintes interações: (1) as interações dipolo-dipolo, que envolvem a atração eletrostática entre duas moléculas com momento de dipolo permanente; (2) dipolo induzido, no qual a molécula de dipolo polariza a molécula vizinha; (3) forças de dispersão, que decorre de pequenos dipolos instantâneos em átomos. Utilizando a teoria da perturbação quântica, London demonstrou uma expressão desse potencial que mais tarde foi desenvolvida por estudos subsequentes [110]. Dessa forma, a equação 1.6 é a simplificação para as interações mais relevantes do potencial determinado por London:

$$\varphi_A(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (1.6)$$

O termo C é a constante de dispersão relacionada às interações de dipolo mencionadas acima e r indica a distância intermolecular. O potencial repulsivo é derivado da interação repulsiva entre a nuvem eletrônica dos átomos em questão. Tal potencial é determinado pela expressão:

$$\varphi_R(r) = \frac{B}{r^{12}} \quad (1.7)$$

O termo B é uma constante empírica. Assim, o potencial escalar pode ser determinado por:

$$\varphi = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (1.8)$$

A Figura 1.10 (a) ilustra o comportamento do potencial em relação à distância intermolecular para o caso da fisissorção. Nessa ilustração é possível perceber um mínimo de energia em r_0 (vale); este ponto é considerado a posição mais energeticamente favorável para o posicionamento da molécula de gás.

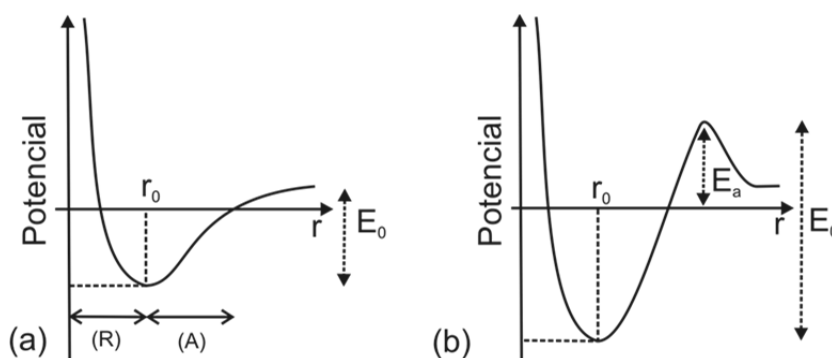


Figura 1.10 – Ilustração do potencial *versus* a distância (r) que a molécula se encontra da superfície:

(a) fisissorção, (R) e (A) indicam as regiões de repulsão e atração respectivamente;

(b) quimissorção [109].

Os processos de quimissorção envolvem interações covalentes, nas quais os átomos compartilham pares de elétrons realizando uma interação considerada forte. Neste caso, o número de moléculas quimissorvidas está relacionado ao número de sítios livres na superfície e normalmente o valor de entalpia para essa interação é cerca de dez vezes maior do que o processo fisissorção, atingindo valores próximos a 200 kJmol^{-1} [109]. A energia mínima característica para que o processo de quimissorção aconteça é definida como energia de ativação (E_a). A natureza da adsorção química altera a interação entre os átomos na superfície do

material, de modo que as condições iniciais só podem ser recuperadas por meio de processos externos. A Figura 1.10 (b) ilustra a relação entre o potencial e a distância intermolecular; nessa figura é destacada a barreira exercida pela energia de ativação, a qual deve ser superada para que a molécula encontre a posição de menor energia.

Existem muitos modelos teóricos disponíveis para representar o problema da adsorção, sendo que o primeiro e mais famoso é a teoria de Langmuir [70], que trata com um modelo termodinâmico a adsorção em superfícies sólidas no equilíbrio. Nessa proposta, a razão entre o número de sítios ocupados pelo gás adsorvido e o número de sítios disponíveis na superfície do material é representado por teta (θ). A taxa de adsorção está relacionada com a constante de adsorção (k_a), a pressão parcial do gás (p) e o número de sítios disponíveis ($N(1 - \theta)$), sendo definida como:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N(1 - \theta) \quad (1.9)$$

A equação 1.9 permite relacionar a curva isotérmica da adsorção de um gás em função da pressão parcial do gás adsorvido. Essa análise permite a determinação de uma constante (K), que é a razão entre a constante de adsorção (k_a) e a constante de dessorção (k_d), também conhecida como a constante de Langmuir. Assim a isoterma citada acima pode ser descrita como a relação entre estas variáveis e a pressão (P), como descrito na equação 1.10.

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (1.10)$$

A constante de Langmuir está relacionada à energia de ativação de uma reação de adsorção de uma molécula e pode ser descrita por:

$$K(T) = \alpha(T) \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

O termo $\alpha(T)$ representa uma constante relacionada com as funções de partição para as moléculas do elemento adsorvido na superfície. O termo exponencial está relacionado com a energia de adsorção na superfície, ou energia de ativação (E_a), e a constante de Boltzmann (k_B)^{xv} vezes a temperatura.

Já o tamanho da partícula do material aplicado como sensor, pode influenciar de maneira decisiva a sua sensibilidade. A fim de compreender essa propriedade, Barsan e Weimar demonstraram que a variação da energia (ΔE) de um material, próximo à escala nano, está relacionada ao comprimento de onda de Debye (λ_D) e ao raio da partícula (R), de acordo com a equação 1.12 [111].

$$\Delta E \sim k_B T \left(\frac{R}{2\lambda_D} \right) \quad (1.12)$$

O comprimento de onda de Debye está relacionado à distância mínima necessária para que um portador de carga esteja fora da influência de um campo externo. Para o caso de um material sólido semiconductor os valores característicos para o λ_D estão relacionados à temperatura (T) e ao número de doadores de carga ionizados (n_b), além das constante dielétrica do material ($\epsilon\epsilon_0$), a carga do elétron (q) e a constante de Boltzmann. A equação que caracteriza esta relação é apresentada na equação 1.13.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{q^2 n_b}} \quad (1.13)$$

A equação 1.12 demonstra que existe um tamanho de partícula crítico, no qual o material apresenta a dinâmica ideal de transporte para aplicação em sensores de gás. Esse fato evidencia a importância da nanoestruturação para dispositivos sensores, uma vez que, uma energia de ativação menor permite a construção de sensores com uma temperatura de operação menor, pois tal processo de adsorção necessitará de uma energia menor para acontecer.

^{xv} Constante de Boltzmann: a constante universal dos gases (R) dividido pelo número de Avogadro (N_A) resulta em $k_B = R/N_A = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

1.4.2 ASPECTOS ELETRÔNICOS NAS INTERAÇÕES GÁS-SOLÍDO

Considerando-se os aspectos semicondutores de um sólido, uma molécula de gás pode interagir com os átomos da sua superfície modificando a condução eletrônica do material como um todo. Devido à desordem atômica presente na superfície, a maioria dos materiais pode apresentar uma condução majoritária de elétrons (tipo-n) ou buracos^{xvi} (tipo-p) dependendo de condições como a temperatura e a atmosfera que o circunda. A equação 1.14 demonstra que a condução (σ) em um semicondutor pode ser descrita como o somatório da concentração de portadores tipo-n e tipo-p, multiplicado por sua respectiva carga (q) e mobilidade (μ). Nesse caso a presença de moléculas e íons próximos à superfície pode alterar a resistência elétrica do material. A possibilidade de identificação dessa mudança torna o material um candidato a aplicação em sensores eletrônicos de gás.

$$\sigma = -qn\mu_n + qp\mu_p \quad (1.14)$$

Atualmente não existe uma teoria única que descreva as modificações no comportamento elétrico de um material quando uma molécula de gás é adsorvida na sua superfície. Porém, a teoria de bandas de energia para sólidos (proposta derivada da mecânica quântica) pode ser utilizada de forma qualitativa e quantitativa para descrever os possíveis processos que ocorrem quando um gás é adsorvido na superfície de um semicondutor [112].

Diferentemente de um átomo isolado, um material sólido contém elétrons de vários átomos interagindo entre si, dessa maneira o arranjo eletrônico de cada átomo sofre uma forte influência de seus átomos vizinhos. A distribuição desses elétrons ocorre segundo valores específicos de energia conhecidos como bandas de energia. Tais bandas de energia são separadas em bandas permitidas (região de energia onde existe a maior probabilidade de se encontrar cargas) e bandas proibidas (região de energia com baixa probabilidade de se encontrar cargas). As bandas de energia completamente ocupadas por elétrons são conhecidas como

^{xvi} Na teoria de condução em semicondutores os buracos são considerados portadores de cargas positivas.

bandas de valência (B_v), enquanto a banda mais superficial, não preenchida ou parcialmente preenchida é conhecida como banda de condução (B_c). A distribuição dos elétrons entre essas bandas e a determinação do nível de Fermi (E_f), o qual representa o valor energético mais alto ocupado por elétrons em um sólido à temperatura de 0K, podem ser utilizados na classificação do sólido quanto a sua condução eletrônica [112].

Os sólidos que apresentam bandas de energia permitidas coincidentes com o valor do E_f são considerados condutores de elétrons, uma vez que essa condição permite a existência de elétrons ocupando parcialmente a B_c . Por meio de um campo elétrico tais elétrons podem ser acelerados em uma direção, gerando uma corrente elétrica. Sólidos que no estado fundamental possuem a última B_v totalmente ocupada com o E_f localizado logo acima ao último nível ocupado são considerados isolantes. Nesse caso, a separação energética (*gap*) entre a última B_v e a próxima banda permitida deve ser suficientemente grande para não permitir a movimentação de cargas entre estas bandas. Já os materiais semicondutores apresentam as mesmas características de um isolante, porém com um *gap* próximo de 1 eV, o qual permite a condução de elétrons ou buracos caso alguma condição física for alterada (potencial elétrico, temperatura, pressão, impurezas, entre outros). Tal propriedade faz dos semicondutores materiais versáteis por permitir o controle do transporte eletrônico variando-se as condições físicas sobre o material [7].

Um semicondutor livre de defeitos e em equilíbrio – sem a presença de um campo elétrico aplicado ou cargas excedentes na superfície – pode ser representado por bandas planas de energia (sem distorções). A presença de moléculas adsorvidas na superfície provoca necessariamente um excesso de cargas nessa região, que, por sua vez, causam distorções nas bandas de energia do material, conhecidas como estados de superfície. O acúmulo de carga na superfície do material provoca um aumento do desequilíbrio energético entre a superfície e o interior. Desta maneira ocorre o equilíbrio entre as cargas do material; assim, este desequilíbrio (causado pela presença de cargas na superfície) é gradualmente compensado pelo interior do material, que imediatamente gera uma barreira de cargas espaciais de sinal oposto a fim de anular as cargas fornecidas pelo material adsorvido [7].

Existem três tipos diferentes de modificações provocadas pelo acúmulo de carga na superfície do material. A forma como esses processos ocorrem está ligada ao sinal da carga formada na superfície do material e o tipo de semiconductor envolvido. Tais dinâmicas de reorganização das cargas podem ser classificadas como camada de: depleção, acumulação e inversão. Esses processos estão exemplificados na Figura 1.11 para um semiconductor tipo-n. Um semiconductor tipo-p tem um processo semelhante, porém as cargas apresentam sinais opostos.

Uma espécie aceitadora de elétrons adsorvido em uma superfície de um semiconductor tipo-n provoca a criação de uma camada de depleção. Esta camada pode significar um aumento na resistência elétrica do sensor caso exista um campo elétrico aplicado a fim de monitorar a corrente elétrica do material. A deformação representada pela Figura 1.11 (a) demonstra este efeito.

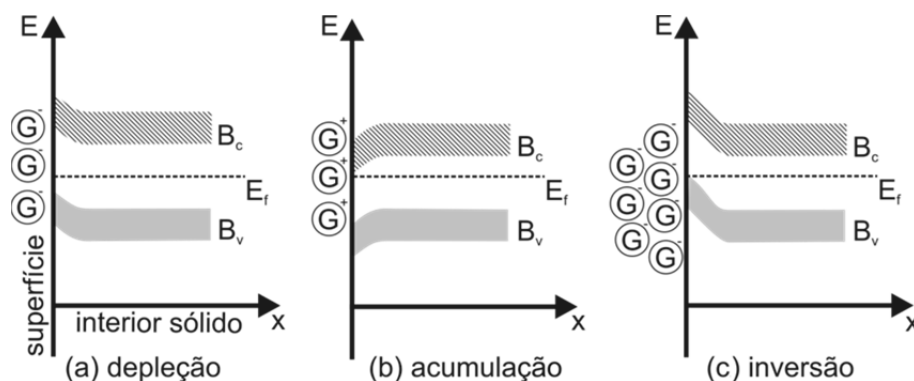


Figura 1.11 – Representação esquemática da relação entre a diferença de energia para a banda de valência e condução *versus* a distância da superfície do sólido: (a) representa a região de depleção gerada pela presença de um gás G aceitador de elétrons adsorvido em um semiconductor tipo-n; (b) representa a região de acumulação gerada pela presença de um gás G doador de elétrons na superfície de um semiconductor tipo-n; (c) representação da camada de inversão provocada pelo excesso de cargas acumuladas de sinal oposto na superfície do semiconductor [113].

O acúmulo de cargas positivas – provenientes das moléculas doadoras de cargas adsorvidas – na superfície do semiconductor tipo-n provoca uma camada de acumulação (Figura 1.11 (b)) reduzindo a resistência elétrica do sensor no caso em que a sua corrente elétrica seja monitorada. O excesso de cargas opostas aos portadores majoritários do semiconductor causa o processo de inversão aproximando a banda de valência do nível de energia de Fermi. Nesse caso, ocorre uma inversão

no sentido da condução elétrica do semicondutor, como mostrado na Figura 1.11 (c) [7].

Os processos de alteração nas propriedades elétricas de um material devido à presença de um gás adsorvido na sua superfície é um fenômeno complexo. Para cada tipo de material utilizado como sensor existem vários processos ocorrendo simultaneamente. Assim, uma análise mais detalhada de cada caso se faz necessária. A sequência deste trabalho é dedicada à compreensão dos fenômenos envolvidos em sensores eletrônicos baseados em CNTs. O capítulo seguinte faz a descrição dos métodos de fabricação e análise dos dispositivos sensores utilizados neste estudo.

2 EXPERIMENTAL

A preparação dos dispositivos e a análise quanto às características elétricas e morfológicas das amostras são parte integrante desta tese. Neste capítulo é apresentada – além das técnicas de caracterização estrutural e morfológica – a descrição do processo de fabricação e caracterização dos dispositivos desenvolvidos neste trabalho.

2.1 ELETRODOS

A primeira etapa para a fabricação de um dispositivo eletrônico sensor de gás é a preparação do substrato. Neste trabalho o vidro comum foi escolhido para tal função devido ao baixo custo e à facilidade de manuseio. Primeiramente este substrato é submetido a um processo de limpeza em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio a uma temperatura de 100 °C durante um período de 30 minutos. Após sucessivos enxágues, o vidro pode ser considerado livre de resíduos orgânicos. Com o substrato limpo é possível avançar para a fase de deposição dos eletrodos metálicos por evaporação térmica. Assim, diferentes geometrias dos eletrodos podem ser obtidas por diferentes métodos. Neste trabalho foram utilizadas duas diferentes geometrias de eletrodos (planar e interdigitado).

2.1.1 ELETRODO PLANAR

A geometria dos eletrodos planares é obtida por meio do sombreamento por máscaras, permitindo a formação de um filme metálico de espessura controlada nas regiões desejadas. A separação micrométrica entre os eletrodos metálicos – região na qual serão depositados os materiais a serem estudados – é obtida por sombreamento de microfios. Esse método consiste em colocar um microfio sobre o substrato antes da evaporação. Assim, o fio cria uma separação entre os contatos por sombreamento. O microfio utilizado neste processo foi uma microfibrilha de carbono de diâmetro médio de 6 μm , doada pelo CICECO – Universidade de Aveiro

– PT. Os resultados, para a distância de separação dos contatos, obtidos por essa técnica, foram de 6 μm a 10 μm (Figura 2.1). Após o substrato estar com os contatos elétricos evaporados e separados por uma distância micrométrica é feito o isolamento das regiões onde não é desejável a presença do material estudado.

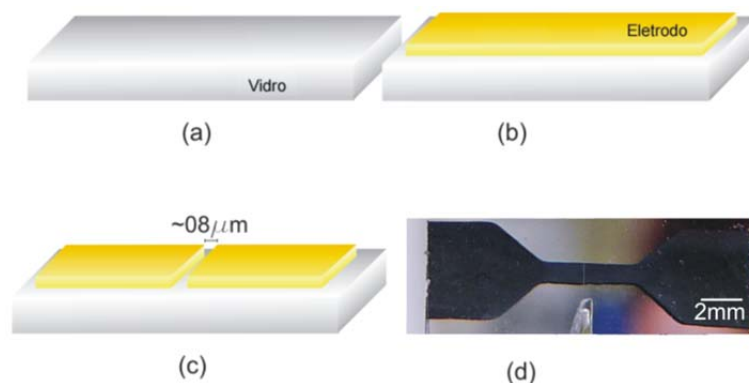


Figura 2.1 – Representação da construção do dispositivo: (a) vidro; (b) metal termicamente evaporado; (c) separação micrométrica; (d) fotografia dos eletrodos planares; a região escura indica o metal.

2.1.2 ELETRODO INTERDIGITADO

Uma representação esquemática da sequência dos processos envolvidos na fabricação dos eletrodos interdigitado é mostrada na Figura 2.2.

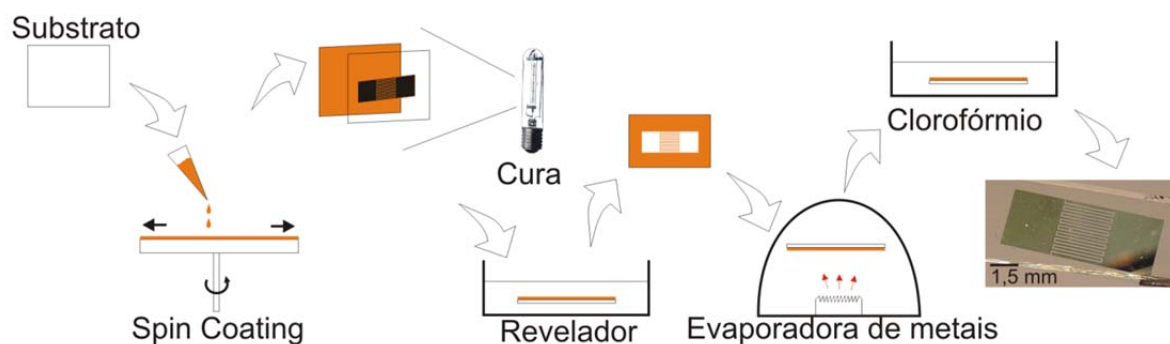


Figura 2.2 – Representação esquemática dos processos para obtenção dos eletrodos interdigitados, e fotografia do eletrodo interdigitado sobre vidro.

Os eletrodos interdigitados (ID) são produzidos pela técnica de fotolitografia. Essa técnica consiste em seis etapas: (1) deposição do foto-resiste negativo (Aldrich® 65179-6) pela técnica de *spin coating*^{xvii} sobre um substrato de vidro a uma rotação de 1000 rpm, resultando em um filme homogeneamente distribuído com espessura média de 400 µm (verificado por meio de perfilometria em um aparelho Dektak®); (2) após um tratamento térmico a 82 °C, uma máscara, impressa em fotolito comercial contendo o formato desejado dos eletrodos, é colocada sobre o substrato com o foto-resiste; (3) o substrato protegido pela máscara é então exposto à luz branca com intensidade de 10 mW/cm², durante o período de 10 segundos a fim de realizar o processo de cura por radiação ultravioleta; (4) após um novo tratamento térmico à 110 °C, a lâmina contendo o foto-resiste curado é imersa no líquido revelador (Aldrich® 65178-8) durante 1 minuto.

Após a verificação visual da remoção do foto-resiste da área na qual se deseja obter os contatos metálicos, o substrato é então lavado repetidas vezes com álcool isopropílico; (5) na sequência, a lâmina é preparada para evaporação do metal; nesta etapa foi utilizada uma evaporadora de metais com cadinhos resistivos (Bock Edwards Auto 306). Este processo foi realizado a uma baixa pressão de 6,5 mBar; (6) após a evaporação dos contatos metálicos, a lâmina é deixada em um banho de clorofórmio, a uma temperatura de 60 °C até que todo o foto-resiste seja removido junto com o metal presente nas regiões não desejadas; este processo ocorre por levantamento. Dessa maneira o metal que sobra sobre a lâmina corresponde à geometria previamente determinada pela máscara do fotolito. A primeira parte dos estudos aqui apresentados utilizaram IDs produzidos em colaboração com Diego Alves do Departamento Física da Universidade Federal de Minas Gerais, produzidos por uma técnica semelhante a apresentada anteriormente.

2.2 SISTEMA DE CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES

O sistema de caracterização de sensores (SCS) foi desenvolvido como parte do estudo deste trabalho de doutorado e consiste em uma tubulação metálica

^{xvii} *Spin coating*: do inglês, cobrir por centrifugação. É a técnica comumente utilizada para recobrimento de superfícies por polímeros.

(cobre/zinco) de diâmetro interno igual a 2,5 cm. A Figura 2.3 e a Figura 2.4 são fotografias com a indicação dos respectivos elementos que compõem o sistema.

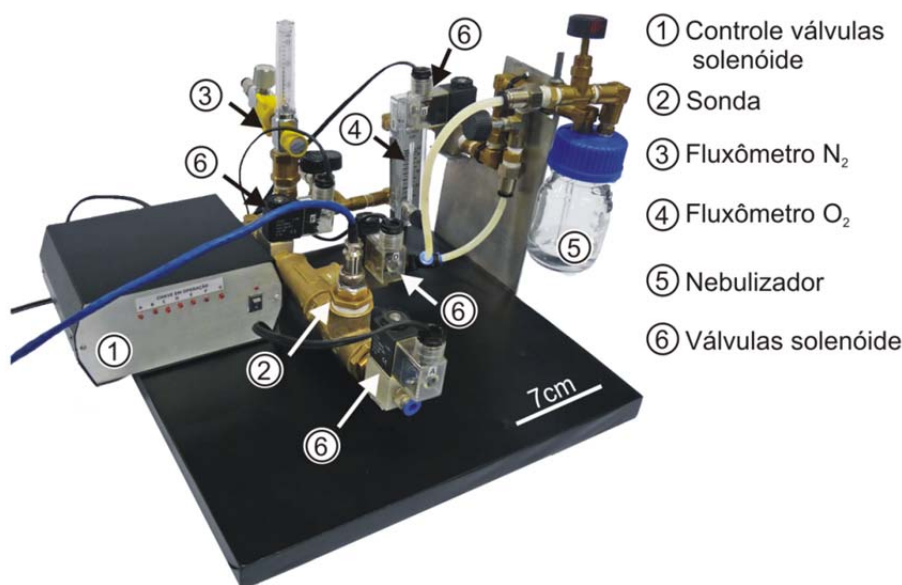


Figura 2.3 – Fotografia do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados e descritos.

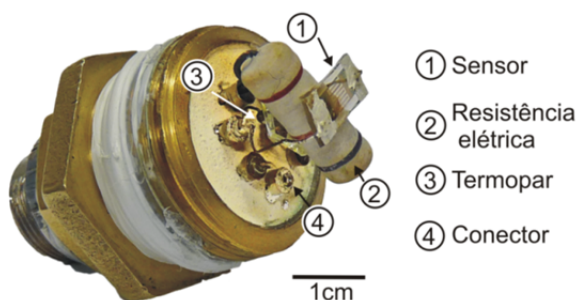


Figura 2.4 – Fotografia da sonda integrante do sistema de caracterização de sensores com os respectivos itens numerados e descritos.

A tubulação contém duas entradas controladas por válvulas solenóides, sendo que uma permite a entrada do gás base e a outra controla a entrada do gás a ser analisado. Esse fluxo chega até a amostra, que é posicionada no interior do tubo por uma sonda de mesmo diâmetro. Por fim, a saída do fluxo é controlada por uma terceira válvula solenóide, que permanece aberta durante todo o processo. A operação das válvulas solenóides são controladas via computador por um sistema

integrado, composto de um circuito eletrônico em conjunto com um transformador de 110 V para 5 V (tensão de operação das válvulas) desenvolvido e montado por Paulo C. Roman. Este controle das válvulas solenoides junto com o programa em linguagem Basic[®] foi desenvolvido especificamente para este trabalho.

As vazões do gás base e do gás analisado são controladas por fluxômetros comerciais calibrados especificamente para o gás desejado, neste caso N₂ e O₂, respectivamente. Todos os gases passam por um sistema de secagem antes de entrarem no sistema a fim de garantir a sua reprodutibilidade. O sistema também conta com um nebulizador para vapores orgânicos. Nesse caso o solvente orgânico é borbulhado pelo gás base em um recipiente fechado. O gás saturado de solvente orgânico é então misturado ao fluxo que chega até a amostra.

A Figura 2.4 é uma fotografia da sonda responsável por obter as informações do sensor no interior da tubulação. A sonda consiste em um adaptador tipo rosca, preenchido por material cerâmico e com oito contatos elétricos independentes. Desses contatos elétricos, quatro são responsáveis por fazer o contato com o sensor, dois com o termopar e dois com a resistência elétrica de aquecimento. A conexão elétrica da sonda com os equipamentos de medida é feita por meio de um conector de oito pinos comercial conectado a um cabo de oito vias blindado.

As medidas elétricas foram realizadas por um multímetro Agilent[®] (modelo: 34401A) utilizado na função de resistência elétrica duas e ou quatro pontas. Já o aquecimento da amostra no interior do tubo foi realizado por uma resistência elétrica (100 Ω) própria para dissipação térmica. A potência foi controlada por uma fonte Agilent[®] (modelo: E3643A) e a leitura da temperatura foi realizada por meio de um termopar tipo K; e a aquisição desses valores por um equipamento National Instruments[®] (modelo NI USB-TC01). Ambos os equipamentos de controle de temperatura e aquisição de dados são controlados por meio de um programa desenvolvido especificamente para este trabalho em linguagem LabView[®].

A fim de obter a relação entre a tensão aplicada (V) e a corrente (i), um aparelho aplica tensão sobre um dos contatos, sendo que no outro contato está ligado em série um amperímetro para a leitura da corrente. Para essa função foi utilizado um picoamperímetro com fonte de tensão Keithley[®] (modelo 6487). Esse sistema é ligado a um computador por meio de uma porta serial, onde são anotados

os valores de tensão e corrente segundo os parâmetros desejados. A coordenação da medida, ou seja, qual a tensão aplicada, o tempo de medida, o passo de leitura ou até mesmo outras medidas como corrente por tempo foram feitas por meio de um programa desenvolvido em linguagem Basic[®]. Toda a instrumentação e os softwares de aquisição e tratamento de dados utilizados foram parte do desenvolvimento desta tese.

2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

2.3.1 MICROSCOPIA

Neste trabalho – além de microscopia óptica – foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão para identificação da morfologia dos materiais utilizados. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento JEOL JSM-6360 com a voltagem de operação da fonte em 15 kV, no modo de detecção de elétrons secundários. Dispositivos idênticos aos utilizados para as medidas elétricas, foram preparados e fixados – com o auxílio de uma fita dupla-face condutora de eletricidade – em suportes específicos para este tipo de microscopia. Pouco antes da realização das medidas as amostras passaram por um processo de metalização com ouro, a fim de evitar o acúmulo de carga na superfície do dispositivo.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas por um equipamento JEOL JEM-1200, cuja a voltagem da fonte utilizada foi de 110-120 kV. A preparação das amostras, para esse tipo de microscopia, consistiu na deposição do material sobre grades de cobre cobertas com um filme fino de carbono. Todas as análises de microscopia eletrônica foram realizadas no centro de microscopia da Universidade Federal do Paraná. Para a análise por microscopia óptica convencional, foi utilizado um microscópio modelo Olympus BX51 com uma magnificação de 200x e uma câmera CCD acoplada para a captação da imagem. Todas as análises de microscopia óptica foram realizadas no laboratório de propriedades nanomecânicas, chefiado pelo professor Dr. Carlos Maurício Lepienski.

2.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN E DE RAIOS X

A análise por espectroscopia Raman foi realizada em um equipamento Ranishaw, com um laser de Ar⁺ (515 nm) – com potência até 1 mW – como fonte de excitação e focado por uma lente objetiva de 50x com uma resolução espacial de 1 µm. Já as difratometrias de raios X foram obtidas em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. O material analisado foi depositado sobre um porta-amostra de vidro e a acumulação de sinal foi realizada com o tempo de integração por ponto de 10-12 segundos. A operação destes equipamentos e o tratamento dos dados foram realizados em colaboração com Rodrigo S. Salvatierra sob a supervisão do professor Dr. Aldo J.G. Zarbin, ambos do Departamento de Química desta instituição.

3 MWNTs AUTOMONTADOS APLICADOS A SENSORES DE GÁS

3.1 SENSORES DE GÁS OXIGÊNIO BASEADOS EM CNTs

CNTs podem ser considerados estruturas livres de defeitos superficiais em condições ideais. Este fato inicialmente sugere que os CNTs são estruturas relativamente inertes, ou seja, existe pouca interação com o meio que os circunda. Entretanto, vários trabalhos científicos – produzidos nos anos seguintes à descoberta do CNT – passaram a reportar mudanças significativas no comportamento elétrico de dispositivos baseados em CNTs quando em contato com a atmosfera. Embora ainda não exista uma proposta definitiva que descreva as interações dos CNTs com o meio, muito tem sido feito no sentido de descrever e entender tais fenômenos; isso se deve em grande parte ao potencial comercial que esse material representa [52, 53, 114-116].

Trabalhos como o apresentado por Collins *et al.* demonstraram que a condutividade elétrica de um dispositivo construído com apenas um CNT pode variar com presença de oxigênio [95]. O estudo teórico apresentado por Jhi *et al.* apontou – por meio de cálculos de primeiros princípios – que a aproximação de uma molécula de oxigênio de um CNT provoca alterações em sua configuração eletrônica [74]. Entretanto, uma explicação precisa de como os SWNTs interagem com as moléculas de oxigênio foi proposta por Ulbricht *et al.* [117]. Em seu trabalho Ulbricht propõe – baseado em evidências teóricas e experimentais – que as moléculas de oxigênio interagem de maneira fraca com os CNTs, ou seja, sem formar uma ligação química com o material. Esse tipo de interação é atribuída a forças de van der Waals, caracterizando um processo de fisissorção. Tal fenômeno pode ser considerado uma vantagem para a aplicação em sensores, uma vez que, processos de fisissorção são facilmente reversíveis. Entretanto, para uma aplicação comercial, tais sensores ainda apresentam uma sensibilidade relativamente baixa. Fato que ainda é o maior desafio para uma aplicação comercial de CNTs em sensores de gás [52].

MWNTs são conhecidos por apresentarem uma condutividade metálica à temperatura ambiente devido à presença de cargas na sua banda de condução, o que permite a condução elétrica [118-120]. Em um dispositivo baseado em MWNTs, a concentração de cargas – elétrons ou buracos – apresenta uma forte dependência da temperatura e das características intrínsecas dos nanotubos, como a sua quiralidade e o seu diâmetro. Tais propriedades aliadas à presença de possíveis defeitos estruturais permitem que os MWNTs apresentem uma condutividade reduzida ou mesmo propriedades semicondutoras. Assim, essas características possibilitam que o MWNT apresente mudanças significativas em suas propriedades elétricas perante a presença de um gás adsorvido [17, 121-123]. Outro fato importante a ser considerado é a adsorção de moléculas não somente na superfície do material, mas também nos interstícios formados pelo emaranhamento dos CNTs [124]. Fatos esses que, somados à grande área ativa proporcionada pelo tamanho nanométrico e ao seu baixo custo de produção, fazem do MWNT um candidato à aplicação em dispositivos sensores de gás.

A fim de obter dispositivos sensores mais eficientes e com maior sensibilidade ao gás desejado, diferentes tratamentos químicos e técnicas de deposição têm sido aplicadas a dispositivos sensores baseados em MWNTs [17, 47, 125, 126]. Atualmente, vários pesquisadores se dedicam a encontrar soluções técnicas para aumentar o limite de sensibilidade dos CNTs. Tais técnicas podem ser aplicadas durante a produção dos CNTs [126-128] ou mesmo com o produto já pronto [47, 49]. As técnicas pós-produção normalmente envolvem tratamentos ácidos para a remoção de impurezas ou criação de defeitos estruturais; estes tratamentos podem deixar resíduos indesejáveis que estarão presentes na massa do material, prejudicando, dessa maneira, a sua caracterização. Outra possibilidade é o desenvolvimento de diferentes técnicas de deposição, as quais são desenvolvidas a fim de se obter a morfologia mais adequada para o sensor. A técnica de deposição utilizada pode melhorar a sensibilidade e o desempenho do sensor, uma vez que, uma organização mais adequada do filme pode intensificar as interações que ocorrem entre o gás e o material do sensor [85]. Alguns trabalhos recentes apresentam diferentes técnicas, que com relativo sucesso obtêm a morfologia mais adequada para o filme de CNTs, aumentando consequentemente a sensibilidade do dispositivo sensor [126, 129].

A continuação deste capítulo é dedicada ao estudo da aplicação de MWNTs em sensores de oxigênio. Duas técnicas diferentes de deposição aplicadas na formação de filmes em dispositivos foram comparadas. Neste estudo comparamos a técnica de deposição por gotejamento (*casting*) com a técnica de produção de filmes automontados em interfaces líquidas. Esta técnica foi desenvolvida no laboratório de Química de materiais da Universidade Federal do Paraná, por Rodrigo V. Salvatierra [130], e adaptada à preparação de sensores de CNTs conforme apresentado neste capítulo e reportado anteriormente [50].

3.2 DIFERENTES MÉTODOS DE DEPOSIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE FILMES DE MWNTs

Os MWNTs utilizados neste trabalho são produzidos pelo método de CVD e comercializados por CCNTO. LTD. Estes CNTs apresentam um diâmetro característico entre 10 e 40 nanômetros, com um comprimento entre 1 e 25 μm e uma área superficial de 150 até 250 m^2/g [131].

A fim de garantir que as técnicas de deposição por *casting* e pelo método automontado tenham os mesmos parâmetros iniciais, uma massa de 0,1 mg de MWNT foi dispersada – utilizando um banho ultrassônico durante um período de 90 minutos – em um volume de 5 mL de tolueno analítico (Carlo Erba). Essa dispersão foi então dividida em duas partes de mesmo volume; uma parte utilizada para a deposição pelo método *casting* e a outra aplicada no método de produção de filmes automontados.

O substrato para a deposição dos MWNTs utilizado foi um eletrodo metálico interdigitado (ID) sobre vidro, sendo que estes IDs possuem as mesmas características para todas as amostras testadas. O ID utilizado tem comprimento de 4 mm e uma separação entre os eletrodos de 400 μm , com uma área ativa total de 16 mm^2 para cada dispositivo. Todos os IDs utilizados foram produzidos por evaporação térmica de metais sobre um substrato de vidro comercial, com uma primeira camada de cromo (20 nm) e uma segunda camada de ouro (100 nm). A geometria final dos IDs foi obtida por fotolitografia convencional.

Primeiramente testamos o método de deposição por *casting*. Este processo consiste no gotejamento em série da dispersão de MWNTs até que um filme seja visualmente formado entre os eletrodos. Durante todo o processo de deposição o substrato foi mantido aquecido a 70 °C a fim de acelerar o processo de secagem do tolueno. Com o objetivo de facilitar a leitura, o dispositivo ID baseado em MWNT produzido pelo método *casting* será nominado dispositivo *Casting*. Uma representação esquemática deste método com a fotografia final do dispositivo é mostrada na Figura 3.1 (a).

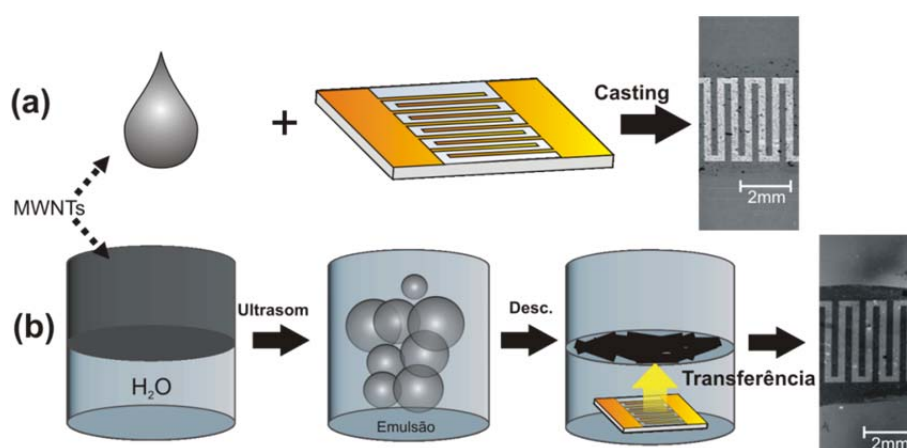


Figura 3.1 – Esquema representativo dos processos de deposição estudados para a formação de filmes de MWNTs e as fotografias dos dispositivos finais. (a) casting; (b) filmes automontados em superfícies líquidas [88].

O método de deposição de filmes automontados em interfaces líquidas consiste em preparar uma emulsão entre dois líquidos não miscíveis (tolueno/água). A primeira etapa do processo consiste em derramar a dispersão de MWNTs/tolueno (2,5 mL) em um Becker contendo 5 mL de água deionizada (Milli-Q.) e submetê-la ao banho ultrassônico (37 kHz, 154 W) durante 90 minutos. Tal processo resulta em uma emulsão de coloração esbranquiçada. Após o banho ultrassônico, a emulsão é deixada em repouso por um período de duas horas ou mais. Ao final do período de descanso, as duas fases se separam e um filme de MWNTs é formado na interface dos dois líquidos. A deposição desse filme sobre o IDs é feita pelo processo de passagem do substrato em meio à interface dos dois líquidos. Para realizar tal processo, o substrato é colocado no fundo de um Becker contendo uma quantidade

de água suficiente para cobrir o substrato; em seguida o sistema contendo o filme de MWNTs é derramado sobre este Becker. Após alguns segundos o filme é novamente formado na interface. Neste momento, com o auxílio de pinças, o substrato é levantado passando pela região de interface. Ao passar o substrato pelo filme de MWNTs, este permanece aderido ao substrato por sua afinidade com o vidro. Após remover o excesso de água, o dispositivo com o filme está pronto para um processo de secagem à 100 °C durante 20 min. Também com o objetivo de facilitar a leitura, o dispositivo ID baseado em MWNTs produzido pela técnica de produção de filmes automontados em interfaces líquidas será nominado dispositivo Automontado. A representação esquemática deste sistema junto com a fotografia do dispositivo final é mostrada na Figura 3.1 (b). Para ambos os dispositivos, o excesso de filme de MWNTs sobre os eletrodos é retirado para permitir a adesão direta dos fios metálicos, que farão a conexão do ID com a sonda.

Neste trabalho a caracterização elétrica dos dispositivos sensores de gás é feita mediante o monitoramento das mudanças em sua resistência elétrica na presença de diferentes atmosferas; os detalhes sobre o sistema de caracterização de sensores estão descritos no Capítulo 2. Todas as amostras são previamente submetidas a um processo de aquecimento até 200 °C no interior da tubulação e depois resfriadas até a temperatura ambiente em atmosfera de baixa pressão, a fim de garantir as mesmas condições iniciais em todas as medidas.

3.2.1 MORFOLOGIA AUTOMONTADOS *VERSUS* CASTING

As imagens dos dispositivos fabricados pelo método automontado e pelo método *casting* podem ser visualizadas na Figura 3.2 (a) e (b), respectivamente. As imagens feitas por microscopia óptica demonstraram que a técnica de produção de filmes automontados recobre de maneira mais homogênea a superfície entre os eletrodos metálicos (região escura), quando comparada à técnica de produção de filmes por *casting*.

As imagens de MEV – Figura 3.2 (d) e (c) – demonstram que o filme produzido pela técnica de automontagem apresenta uma sobreposição dos nanotubos, espalhados de maneira homogênea e recobrindo toda a superfície do

substrato. Já o filme de MWNTs produzido por *casting* resulta em uma superfície bastante irregular, com a formação de aglomerados do material.

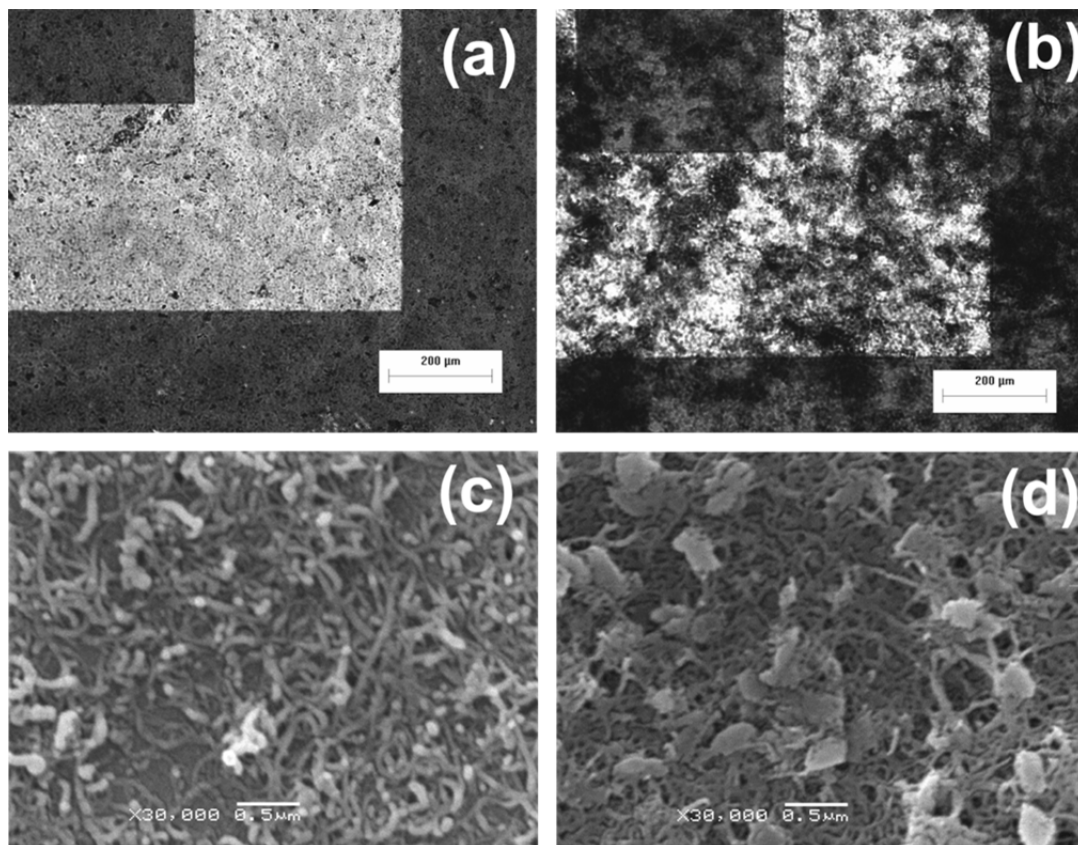


Figura 3.2 – Imagens de microscopia óptica (magnificação 200x) para (a) os dispositivos produzidos pela método de produção de filmes automontados em interfaces líquidas e (b) os dispositivos produzidos pelo método *casting*. As regiões mais escuras indicam parte do filme metálico do dispositivo ID. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para (c) os dispositivos produzidos pelo método de produção de filmes automontados em interfaces líquidas e (d) os dispositivos produzidos pelo método *Casting*.

As medidas de espectroscopia Raman, para os dois dispositivos, podem ser visualizadas na Figura 3.3. Nessa medida as bandas de excitação características para os CNTs – chamadas de bandas D (1350 cm^{-1}), G (1584 cm^{-1}) e G' (2703 cm^{-1}) – estão claramente destacadas no gráfico indicando que o material (MWNT) é o mesmo material para as duas amostras analisadas. A banda G surge devido às vibrações no estiramento simétrico das ligações simples de carbono no mesmo plano (modo E_{2g}), e a banda D surge devido à relaxação induzida por defeitos ou vacâncias [132, 133]. Já a banda G' é o segundo harmônico da banda D, uma vez

que esta está relacionada à periodicidade da rede cristalina do grafite [134-136]. Outros picos, presentes na medida, podem ser melhor detalhados em referências específicas para espectroscopia Raman de nanotubos de carbono [137] .

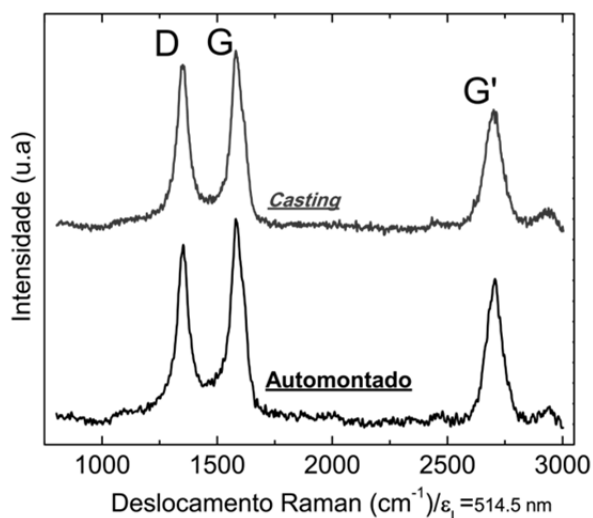


Figura 3.3 – Espectro Raman das amostras MWNTs automontados e MWNTs *casting*.

Como esperado, o deslocamento Raman – visualizado entre os valores entre 1000 e 3000 cm⁻¹ – não demonstrou grandes diferenças para as duas amostras avaliadas, uma vez que se trata do mesmo material sob as mesmas condições iniciais (sem tratamento químico). Porém, o estudo da intensidade relativa entre as áreas das bandas D e G é uma comparação válida, que pode fornecer informações sobre a organização do material.

O estudo da organização dos CNTs no filme pode ser relacionado à razão das áreas D/G abaixo de cada pico. Assim, a desordem ou o número de defeitos do filme de CNT é acompanhada do aumento no valor da razão D/G; esta análise é válida somente em uma verificação estatística de vários pontos do filme [138, 139]. Para a análise estatística D/G de um total de vinte diferentes pontos da amostra, observou-se que o filme produzido pelo método de deposição de MWNTs automontados apresentou um valor igual a 0,88 com um desvio padrão de 0,03 e a amostra produzida por *casting* apresentou um valor igual a 1,0 com um desvio padrão também de 0,03. Esse fato indica que o filme produzido pelo método automontado possui maior homogeneidade na distribuição dos CNTs em relação ao

filme produzido por *casting*. Esta análise corrobora com as medidas de MEV visualizadas na Figura 3.2 (c) e (d) demonstrando que o filme automontado tem uma distribuição mais homogênea sobre o substrato.

3.2.2 SENSORES DE GÁS OXIGÊNIO: AUTOMONTADOS *VERSUS* CASTING

A Figura 3.4 é a análise da sensibilidade *versus* o tempo, para transições – ocorridas a cada 20 segundos – entre um fluxo passando pela amostra de 100% de nitrogênio (1 Lmin^{-1}) para um fluxo de nitrogênio acrescido de 10% de oxigênio ($0,1 \text{ Lmin}^{-1}$). A resistência elétrica de ambos os dispositivos foi monitorada em função do tempo, a uma temperatura constante de 160°C . A comparação entre os dois dispositivos foi realizada por meio da variação da resistência elétrica em função do fluxo de gás sobre o dispositivo. Esta comparação foi feita considerando-se a configuração do fluxo de gás com menor valor de resistência como R_0 e a configuração seguinte como R . O resultado dessa diferença em termos percentuais é definido como a sensibilidade e pode ser descrito segundo a equação:

$$S = \frac{(R-R_0)}{R_0} 100 \quad (3.1)$$

A comparação da sensibilidade em função do tempo para os dispositivos, Automontado e *Casting*, revelou que os sensores baseados em MWNTs automontados apresentam melhores resultados de sensibilidade sob as mesmas condições de medida. Os valores máximos de sensibilidade alcançados foram 6,3% para o dispositivo Automontado e 1,82% para o dispositivo *Casting*.

A medida padrão de resistência de dois terminais demonstrou que o dispositivo Automontado possui uma resistência total de $315,2 \Omega$ enquanto o dispositivo *Casting* apresenta um valor menor igual a $10,5 \Omega$; ambas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio e a uma temperatura de 160°C . Esse fato evidencia que existe uma configuração diferente na distribuição dos MWNTs

entre os eletrodos para os dois métodos de deposição estudados. De fato, o método de deposição por *casting* apresentou uma resistência elétrica menor, indicando que existem mais conexões entre os eletrodos metálicos quando comparado ao dispositivo Automontado. Porém, a sensibilidade apresentada pelo dispositivo Automontado é 3,4 vezes maior do que a sensibilidade apresentada pelo dispositivo *Casting*. Dessa forma, é razoável afirmar que um dispositivo de menor resistência não apresenta necessariamente melhores valores de sensibilidade, uma vez que esta medida é relativa à variação na resistência e não ao seu valor absoluto.

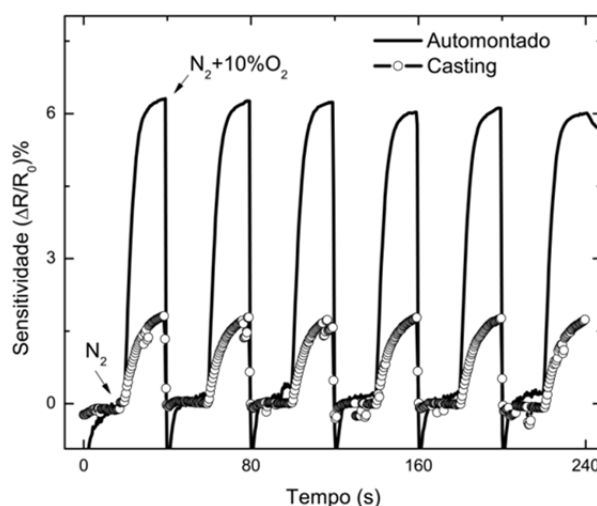


Figura 3.4 – Sensibilidade em função do tempo a uma temperatura de operação de 160 °C. As setas indicam as mudanças na configuração do fluxo que passa sobre a amostra, a cada 20 segundo o fluxo de N_2 puro é alterado para uma mistura de $N_2 + 10\% O_2$. A linha contínua representa a medida para o dispositivo Automontado e a linha intercalada pelo círculo vazio indica a medida para o dispositivo *Casting*.

A medida de sensibilidade – acrescida da análise morfológica apresentada anteriormente – demonstra que o método de deposição pode melhorar a área ativa do dispositivo, aumentando a sua interação com o meio e consequentemente melhorando os valores de sensibilidade ao gás desejado. Essa discussão é corroborada pela influência do tamanho nanométrico das partículas na sensibilidade final dos dispositivos sensores de gás [140]. Se o material nanométrico apresentar aglomerações – assim com na Figura 3.2 (d) – as propriedades decorrentes da sua dimensão nanométrica não serão mais observadas. Este fato justifica a importância

do método de deposição para materiais nanoparticulados, para se obter um filme bem distribuído, o qual aproveita de forma mais eficiente a área ativa proporcionada pela dimensão nanométrica. Para ambos os dispositivos, o tempo de resposta à presença do oxigênio foi de 0,9 segundos. Esse tempo é característico da amostra e indica o tempo que o dispositivo necessita para atingir a variação máxima no valor da medida monitorada (neste estudo a medida monitorada é a resistência elétrica). O fato do valor do tempo de resposta ser idêntico para os dois dispositivos testados, indica que o processo de adsorção é o mesmo para ambos. O tempo de resposta de 0,9 segundos é considerado rápido, diferentemente do que é observado em processos de quimissorção. Dessa maneira, um tempo de resposta relativamente rápido corrobora com o processo de fisissorção do oxigênio nas paredes e regiões intertubos dos MWNTs, como indicado por Ulbricht *et al.* [117].

A temperatura de operação foi definida com base na Figura 3.5 (a). Nesta análise, a sensibilidade – para uma mistura de $N_2 + 10\% O_2$ – do dispositivo Automontado é medida em diferentes temperaturas. O valor de sensibilidade mais alto encontrado foi de aproximadamente 6,5% para as temperaturas entre 140 °C e 160 °C. Mudanças nos valores de condutividade podem ser melhor observadas na Figura 3.5 (b). Para essa análise, um dispositivo de quatro terminais geometricamente distribuídos foi construído e, dessa forma, a condutividade do dispositivo Automontado foi monitorada em função da temperatura, para duas situações diferentes. Primeiramente analisamos a condutividade do dispositivo em função da temperatura em um fluxo de N_2 puro e no momento seguinte – após a amostra ser resfriada até a temperatura ambiente na presença do gás N_2 – realizamos a mesma medida para um fluxo de $N_2 + 10\% O_2$. Os resultados observados demonstram que existe uma região de transição entre 100 e 215 °C na qual a mistura $N_2 + O_2$ apresenta uma condutividade maior que a condutividade na presença exclusiva de N_2 , atingindo o seu valor máximo em 160 °C, assim como na Figura 3.5 (a).

Moléculas de oxigênio no estado gasoso apresentam uma predominância de íons O^- e O^{2-} para temperaturas acima de 100 °C, e assim, esta dinâmica torna o oxigênio mais reativo em temperaturas elevadas [111]. A temperatura de operação determinada para este dispositivo através das análises apresentadas nas Figura 3.5 (a) e (b) também pode ser encontrada em outros trabalhos [126, 141] que

consideram esta temperatura uma característica intrínseca de dispositivos baseados em MWNTs.

Ao analisar o fato que os filmes de MWNTs apresentam uma redução da resistência elétrica – entre as temperaturas de 100 °C e 215 °C – na presença de $N_2 + O_2$, é importante considerar que em uma massa de MWNTs (majoritariamente metálicos) pode apresentar um comportamento característico de um semicondutor tipo-p [142, 143]. Desta maneira, tendo presente a situação apresentada acima, é possível afirmar que o oxigênio atua como um dopante de buracos melhorando a condutividade da massa de MWNTs. Tal fato também foi observado no trabalho de Collins *et al.*, que registrou fenômenos semelhantes para dispositivos baseados em um único CNT [95].

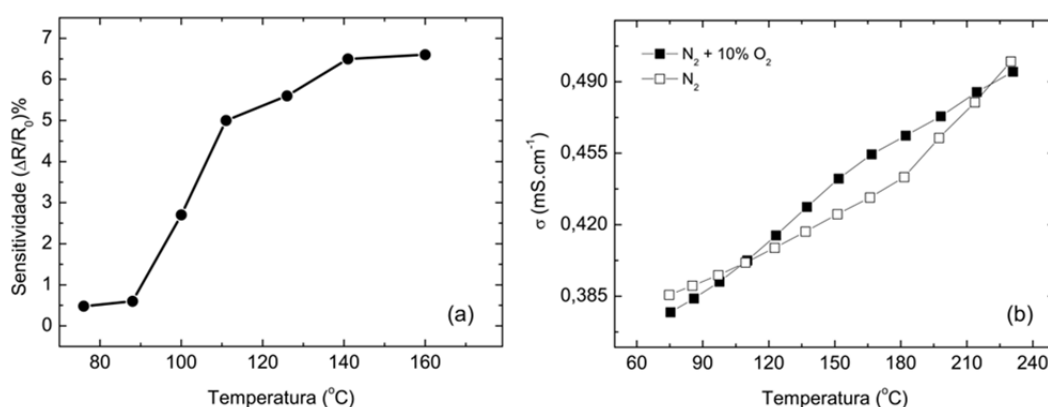


Figura 3.5 – Análise da temperatura de operação dos dispositivos Automontados: (a) sensibilidade *versus* temperatura para um fluxo de $N_2 + 10\% O_2$; (b) condutividade *versus* temperatura, os quadrados preenchidos se referem a medida realizada a um fluxo de $N_2 + 10\% O_2$, e os quadrados vazios se referem a medida realizada à um fluxo de N_2 .

O comportamento da resistência em função do aumento gradativo na concentração de oxigênio na mistura ($N_2 + O_2$) pode ser analisado a partir da Figura 3.6. O dispositivo Automontado apresentou uma redução da resistência do dispositivo até o valor de 4,1% provocado pelo aumento da concentração de oxigênio na mistura com o gás nitrogênio. A inclinação apresentada por esta curva está dentro do esperado, uma vez que com o aumento de concentração a dinâmica de adsorção do gás é alterada pela interação de repulsão entre as próprias moléculas do gás [17, 144].

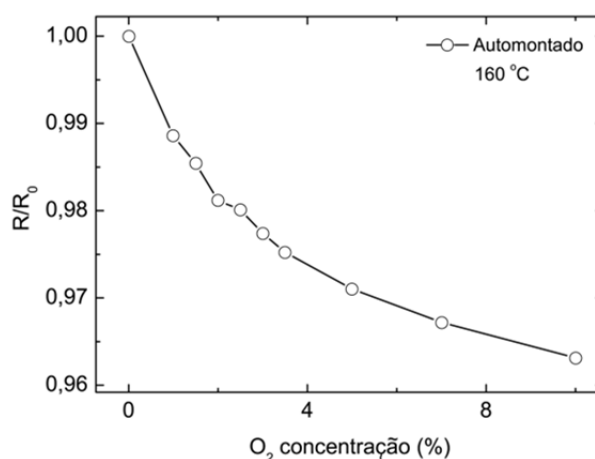


Figura 3.6 – Aumento relativo da resistência em função da concentração de oxigênio na mistura $N_2 + O_2$

Na figura apresentada acima ocorre um aumento do fluxo total sob a amostra devido a uma limitação do sistema de controle de fluxo utilizado. Esse aumento de fluxo provoca uma pequena redução na temperatura sobre o dispositivo de aproximadamente 2 °C para valores acima de 10% de oxigênio acrescido no fluxo. A influência dessa variação de temperatura, junto com a saturação da superfície do material, pode ser identificada como o motivo da curvatura apresentada nessa análise. Entretanto, dadas as características do dispositivo em relação à temperatura – no qual a redução da temperatura resulta em aumento da resistência elétrica do dispositivo – é possível afirmar que esta variação provoca um pequeno aumento na sua resistência elétrica influenciando o comportamento da curva relativa à concentração de oxigênio. Portanto, os valores apresentados se referem sempre ao acréscimo de oxigênio na mistura resultando em um acréscimo no fluxo total.

3.3 CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DE SENSORES BASEADOS EM MWNTs AUTOMONTADOS

Neste capítulo foi apresentado um estudo sobre sensores baseados em MWNTs utilizados na detecção do gás oxigênio em meio a um fluxo de nitrogênio. O

método de deposição de filmes automontados em interfaces líquidas aplicado à produção de dispositivos sensores de gás foi comparado com o método convencional de *casting*. A análise morfológica realizada por microscopia óptica, MEV e espectroscopia Raman demonstrou que os dispositivos Automontados apresentam uma distribuição homogênea dos MWNTs entre os eletrodos do dispositivo. O dispositivo produzido pelo método automontado obteve melhores resultados de sensibilidade, apresentando um valor 3,4 vezes maior do que a sensibilidade de um dispositivo semelhante baseado no mesmo material, porém depositado pelo método de *Casting*. Esta maior sensibilidade é atribuída à manutenção da área ativa do filme de MWNTs quando este é produzido pelo método automontado. O tempo de resposta apresentado por ambos os dispositivos foi de 0,9 segundos. Tal valor indica que a interação entre o gás e o filme de MWNTs é dominada por processos de fisissorção.

4 NANOTUBOS DE CARBONO MULTICAMADAS PREENCHIDOS COM ÓXIDO DE FERRO

4.1 NANOTUBOS DE CARBONO PREENCHIDOS

Um aspecto interessante e promissor relacionado à produção de nanotubos é a possibilidade de obtenção de CNTs preenchidos por diferentes materiais. A inserção de um novo material no interior do CNT pode atuar de maneira sinérgica, formando um nanocompósito com propriedades múltiplas. Tais compósitos (CNT + preenchimento) podem apresentar um melhor desempenho devido ao tamanho nanométrico do preenchimento combinado às propriedades dos CNTs. Dentre os materiais que podem vir a fazer parte desse preenchimento estão aqueles que participam do processo de crescimento, possibilitando a formação do nanocompósito *in situ*. Metais de transição são considerados bons candidatos para a formação de compósitos com os CNTs, uma vez que possuem uma energia de ligação favorável à interação com o carbono [99]. De fato, desde o início da pesquisa em CNTs os metais de transição têm sido utilizados como catalizadores para a formação de CNTs em fornos CVD [145, 146].

O ferro – por sua abundância na natureza e versatilidade – é considerado o metal de transição mais conhecido e utilizado, estando presente em várias aplicações da sociedade moderna. O átomo de ferro pode realizar diferentes tipos de ligação em decorrência de sua configuração eletrônica ($3d^6$), favorecendo a sua reatividade com outros elementos como o carbono. Tal fato indica que o ferro pode participar como partícula metálica catalizadora na formação de CNTs, conforme demonstrado pelos primeiros trabalhos sobre a síntese de CNTs [102, 145-147].

Uma técnica para a formação de CNTs preenchidos com diferentes configurações de óxidos de ferro (Fe-CNTs), com uma alta taxa de preenchimento e um ótimo rendimento, foi desenvolvida e aprimorada durante a última década no grupo de química de materiais (GQM) da Universidade Federal do Paraná [102]. Esta técnica é baseada na pirólise do ferroceno – composto organometálico formado por um átomo de ferro posicionado entre dois anéis ciclopentadienil – em atmosfera

e temperatura controladas. Os nanotubos assim produzidos apresentam propriedades únicas com melhor desempenho em várias aplicações se comparados aos nanotubos convencionais. Como exemplo de utilização dos Fe-CNTs podemos citar aplicações em dispositivos fotovoltaicos [148], dispositivos eletrônicos de memória [149], compósitos de matriz polimérica [130] e sensores eletroquímicos [150], além das propriedades magnéticas incorporadas ao CNT pela presença de cristais de ferro em seu interior [151].

As propriedades elétricas nos CNTs são profundamente alteradas pela presença de um material diferente em seu interior [152, 153]. Dessa maneira, quando um gás está próximo da superfície de um CNT preenchido, é possível inferir que a sua configuração eletrônica também será afetada de maneira diferente, se comparado a um CNT vazio. Neste capítulo, serão discutidas as propriedades elétricas e morfológicas de dispositivos baseados em Fe-CNTs, na presença de diferentes atmosferas. Um estudo experimental e teórico foi realizado com o objetivo de compreender essa interação com os gases nitrogênio e oxigênio.

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CNTs PREENCHIDOS POR ÓXIDOS DE FERRO

Neste trabalho, são utilizados nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNTs) preenchidos com óxido de ferro, fabricados pela técnica de CVD [102]. Esse processo de fabricação consiste na pirólise de um precursor organometálico^{xviii} (neste caso o ferroceno), que é primeiramente aquecido em um forno a 300 °C onde ocorre a sua sublimação; imediatamente, um fluxo de argônio + 1% de oxigênio direciona este ferroceno sublimado através de um tubo de quartzo até um segundo forno a 900 °C; neste estágio o ferroceno é pirolisado^{xix} formando nanotubos de carbono com múltiplas camadas e preenchidos com óxido de ferro. A fim de obter nanotubos com uma melhor distribuição de tamanho, um substrato de vidro poroso Vycor foi posicionado no segundo forno. Devido ao tamanho de poro deste substrato, os nanotubos crescidos em sua superfície possuem uma distribuição de

^{xviii} Organometálicos: Moléculas orgânicas que contem pelo menos um átomo metálico ligado a um átomo de carbono.

^{xix} Pirólise: Processo onde ocorre uma ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor.

tamanho mais estreita. A representação esquemática deste processo pode ser observado na Figura 4.1.

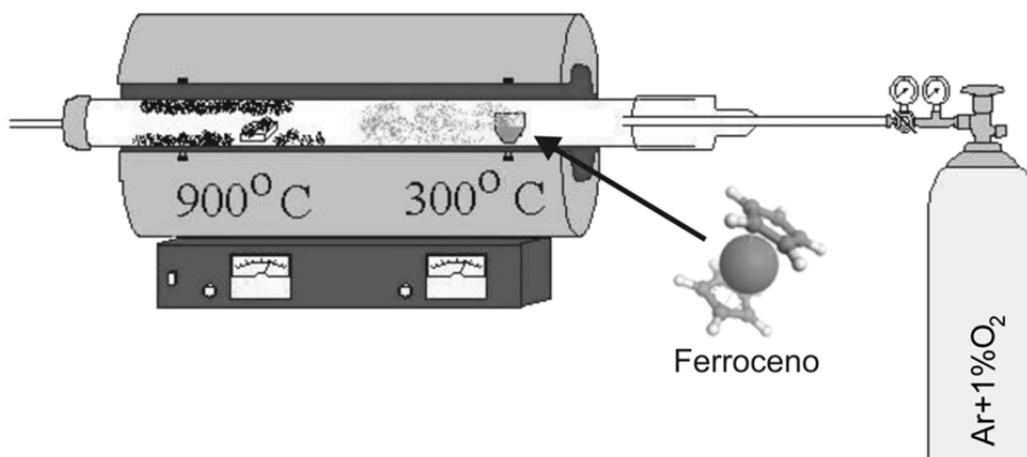


Figura 4.1 – Representação esquemática da síntese de Fe-CNTs pelo método CVD.

Esta técnica apresenta grandes vantagens, uma vez que o precursor ferroceno é ao mesmo tempo a fonte de carbono para a formação do nanotubo e o catalizador metálico necessário para a síntese dos CNTs. Para esta técnica, de toda a massa produzida, aproximadamente 4% é de carbono amorfo e o restante corresponde a nanotubos de carbono dos quais 87% são preenchidos com óxido de ferro [62].

As imagens dos Fe-CNTs (Figura 4.2 (a) e (b)) feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) revelam as características dos seus emaranhamentos. Nessas imagens, as regiões mais escuras no interior de cada tubo indicam o preenchimento pelo óxido de ferro. A Figura 4.2 (c) apresenta a imagem de MET em modo de alta resolução, onde é possível verificar o óxido de ferro no interior do nanotubo. O aumento da região marcada nessa figura indica a distância característica ($\sim 0,34$ nm) entre paredes de MWNT, a qual é evidenciada pelas setas sobre a Figura 4.2 (d). A análise dessas imagens evidenciou a grande densidade de nanotubos MWNT, dos quais 87% estavam completamente preenchidos com o óxido de ferro [62]. O comprimento desses nanotubos varia de alguns nanômetros até 10 μm . Já o diâmetro varia de 8 nm até 140 nm (sendo que 50% apresentaram diâmetros entre 23 e 48 nm).

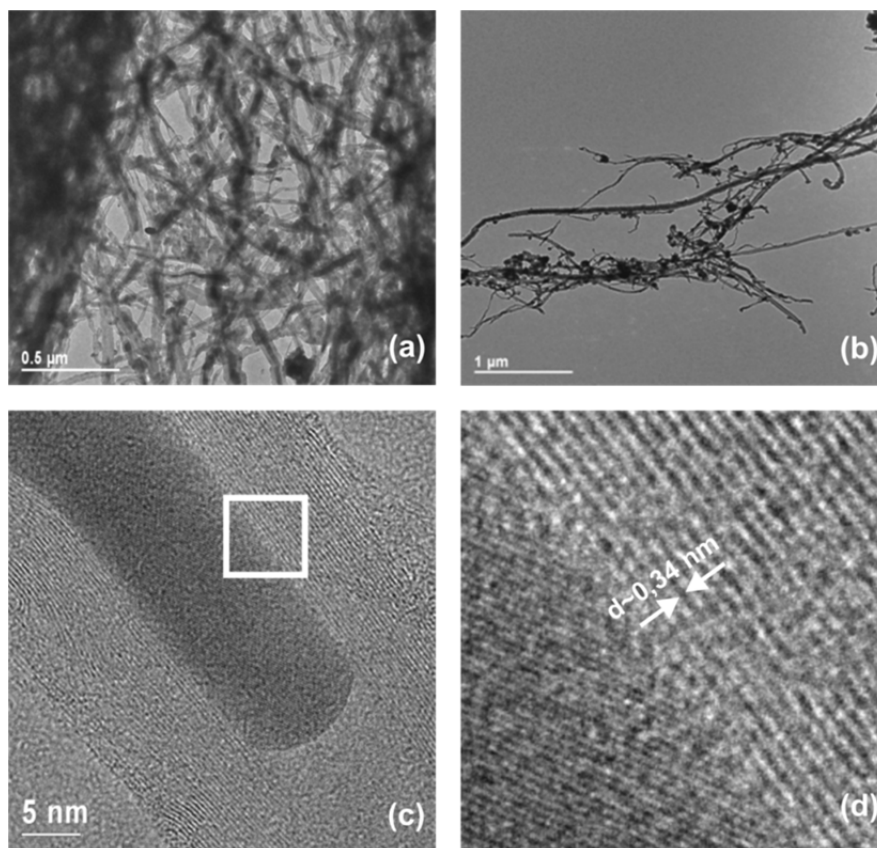


Figura 4.2 – Imagem Fe-CNTs por microscopia de transmissão (a,b) e microscopia de transmissão em modo alta resolução (c,d). A imagem (d) é a ampliação da região marcada na imagem (c).

Imagem: Marcela M. Oliveira.

As propriedades magnéticas desses nanotubos foram estudadas em um magnetômetro Quantum Design XL7 SQUID, por meio da análise de magnetização versus temperatura e magnetização versus o campo magnético aplicado [151]. Tal estudo demonstrou que os Fe-CNTs produzidos por essa técnica apresentam uma coersividade menor que 1 kOe com uma saturação de magnetização à temperatura ambiente de 0,02 emu/g. Para os testes de magnetização versus temperatura foi observada uma singularidade a 125 K, conhecida como transição de Verney. Essa transição é um fenômeno característico do óxido de ferro Fe_3O_4 e está relacionada à mudança na razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que ocorre à temperatura de 125 K [151]. A verificação dessa transição é um indicativo da presença de cristais de magnetita com uma excelente estequiometria no interior desses nanotubos.

4.3 CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS DOS FE-CNTs

O estudo das características elétricas dos Fe-CNTs foi realizado com o uso da análise das curvas de corrente elétrica *versus* tensão (IxV). Para este estudo foram utilizados dispositivos planares contendo filmes de Fe-CNTs entre os eletrodos metálicos. Tais dispositivos foram construídos segundo o roteiro apresentado no Capítulo 2.

A curva IxV é característica de dispositivos baseados em Fe-CNTs – com eletrodos de ouro e separação de 9 μm – para medidas realizadas em atmosfera padrão é apresentada na Figura 4.3 (a). Vários testes e estudos foram realizados a fim de compreender o comportamento singular apresentado por esse tipo de dispositivo. Tais esforços resultaram em uma dissertação [154], um artigo em periódico internacional [149] e uma patente [155]. Alguns desses resultados serão aqui apresentados.

O resultado típico para o dispositivo planar de Fe-CNTs – mostrado na Figura 4.3 (a) – é consequência da interação dos Fe-CNTs com a atmosfera ao seu redor, uma vez que este comportamento não foi observado em atmosfera de baixa pressão (vácuo), ou mesmo na presença de uma atmosfera de nitrogênio puro [149]. Dispositivos similares construídos com nanotubos de carbono não preenchidos apresentaram comportamento linear [154, 156]. Dessa maneira, optou-se por testar o preenchimento do Fe-CNT em sua forma natural. Assim, um dispositivo baseado em micropartículas de Fe_2O_3 (parte integrante do preenchimento no Fe-CNT) foi construído com o objetivo de comparar as propriedades dos Fe-CNT com as propriedades de seu preenchimento. A análise IxV exposta na Figura 4.3 (b) demonstrou que um dispositivo planar baseado em micropartículas de óxido de ferro (Fe_2O_3) apresenta um comportamento similar ao dos dispositivos baseados em Fe-CNTs.

A dinâmica da curva IxV apresentada na Figura 4.3 (a) e (b) ocorre aplicando-se uma rampa de tensão crescente, iniciada em -10 V até o valor máximo de 10 V. Durante esta rampa de tensão crescente, um máximo de intensidade de corrente elétrica ocorre em uma região de tensão característica para cada amostra. Com a aplicação da curva de tensão no sentido oposto (10 V a -10 V), esse máximo de corrente é deslocado para o quadrante negativo da curva, apresentando uma

intensidade de corrente similar. Os picos característicos para cada amostra não ocorrem para rampas de tensão iniciadas em 0V, indicando a necessidade de uma tensão oposta para dar início a esse processo.

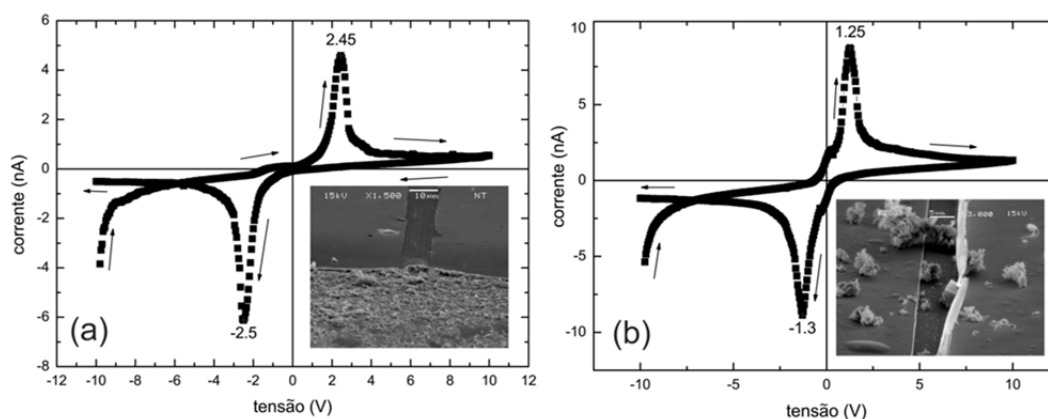


Figura 4.3 – (a) Análise corrente *versus* tensão para um dispositivo planar construído com Fe-CNTs. O detalhe no interior do gráfico é a análise de MEV do mesmo dispositivo. (b) Análise corrente *versus* tensão para um dispositivo planar construído com micropartículas de Fe₂O₃. O detalhe no interior do gráfico é a análise de MEV do mesmo dispositivo com a barra de escala 10 µm e 5 µm respectivamente. As setas, em ambos os gráficos, indicam o direção da tensão aplicada durante a medida.

Essa dinâmica da curva IxV sugeriu a construção de uma memória eletrônica resistiva baseada em dispositivos planares de Fe-CNTs. Esse fato somente foi possível devido a característica anisotrópica da curva IxV. A diferença na intensidade de corrente – para uma mesma tensão aplicada – pode ser utilizada para armazenar informação. Para tornar esse efeito mais claro, tomamos como exemplo a Figura 4.3 (a) com uma tensão aplicada em 2,45 V, na qual a intensidade de corrente é aproximadamente 5 nA durante a rampa de tensão crescente e 0,2 nA quando a rampa de tensão é aplicada no sentido oposto. Essa diferença na intensidade de corrente (~5 nA) pode ser entendida como uma informação gravada. Dessa maneira é possível aferir como uma informação gravada o dispositivo com a intensidade de corrente igual a 5 nA. Assim, o dispositivo com a intensidade de corrente próxima à zero é considerado como a informação desgravada.

O tempo de descarga elétrica, para dispositivos planares baseados em Fe-CNTs, demonstrou que para esta configuração o tempo de retenção de carga é de 3,2 segundos [154], o qual é considerado rápido para uma aplicação em memórias

de longa duração – espera-se que uma memória de longa duração apresente tempos de retenção longos como horas ou dias – assim o seu uso é mais indicado para memórias de curto prazo, conhecidas como memórias voláteis.

A análise do dispositivo de memória é apresentada na Figura 4.4 (a) e (b). Essa medida consistiu em gravar a informação aplicando um pulso de tensão (-10 V); ler a informação gravada (6 μ A) na tensão de 8 V; apagar a informação aplicando um pulso de tensão igual a 10 V; e por fim, ler a informação desgravada (6 μ A) a 8 V novamente. Os ciclos de gravação, leitura, desgravação e leitura foram repetidos por um período de 11 minutos.

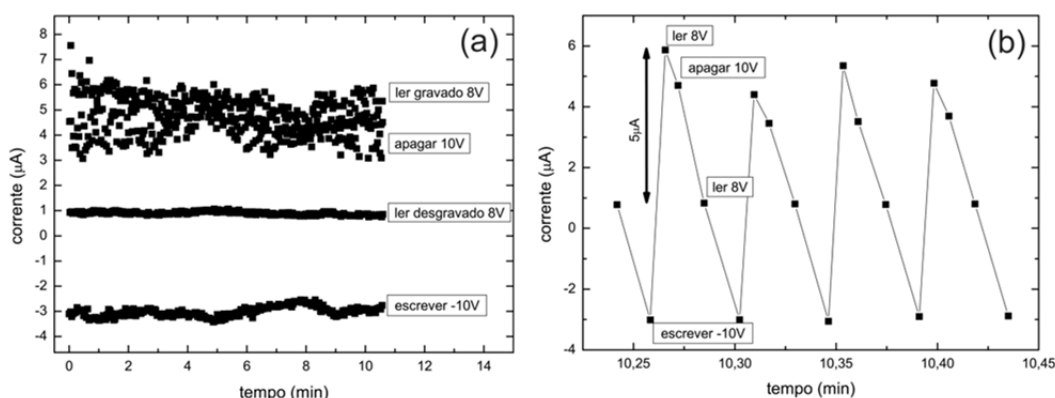


Figura 4.4 – (a) Análise do dispositivo de memória em funcionamento por 11 minutos. Nessa imagem é possível identificar os níveis de intensidade de corrente para cada estágio (escrever, ler, apagar, ler). (b) Imagem destacando os processos de gravação da informação. Em destaque, a diferença (5 μ A) na intensidade de corrente entre o estado gravado e o estado desgravado da memória.

O estudo do comportamento elétrico do dispositivo em vácuo revelou uma intensidade de corrente elétrica três ordens de grandeza menor [154]. Essa redução da intensidade de corrente é resultado da ausência de atmosfera. Tais fatos, indicam que essa característica singular da curva $I \times V$ – apresentada nos resultados acima – é proveniente da interação desses dispositivos com a atmosfera. Esse fato indicou a necessidade de realizar testes alternando entre a atmosfera comum e uma atmosfera rica em nitrogênio (Figura 4.5). Inicialmente este processo foi feito apenas apontando para a amostra um fluxo de nitrogênio.

Os resultados da Figura 4.5 (a) e (b) demonstram que a substituição da atmosfera comum por uma atmosfera rica em nitrogênio provoca uma abrupta

mudança na intensidade de corrente dos dispositivos. Esse fato indicou que tal material pode ser utilizado como um sensor de gás dada a sua forte interação com a atmosfera. A fim de entender os fenômenos relativos à interação dos Fe-CNTs com a atmosfera, realizou-se um estudo sobre a aplicação desse material como sensor de gás.

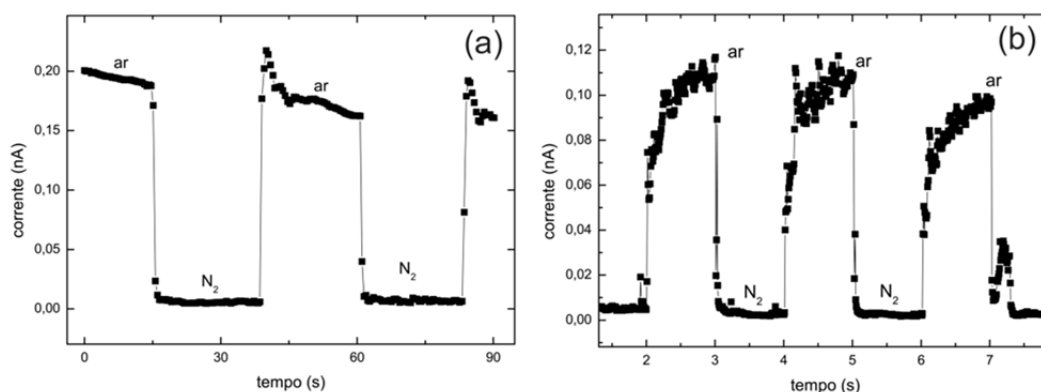


Figura 4.5 – Corrente elétrica *versus* tempo alternando entre a atmosfera do local da medida e atmosfera rica em nitrogênio: (a) nanotubos de carbono multicamadas preenchidos com óxido de ferro (a separação entre os contados é de $\sim 9 \mu\text{m}$); (b) dispositivos contendo somente Fe_2O_3 .

4.4 SENSORES DE GÁS BASEADOS EM FE-CNT

Os dispositivos sensores baseados em Fe-CNTs foram construídos pela técnica de produção de filmes automontados, assim como apresentado na seção 3.2. Como substrato para a deposição e caracterização dos Fe-CNTs, foram utilizados eletrodos metálicos interdigitados (IDs) sobre vidro. O ID utilizado tem comprimento de 4 mm com uma separação entre os eletrodos de 400 μm , totalizando uma área ativa de 16 mm². Todos os IDs empregados foram produzidos segundo a técnica de fotolitografia apresentada no Capítulo 2. As imagens do dispositivo ID baseado em Fe-CNTs podem ser visualizadas na Figura 4.6.

A imagem óptica – Figura 4.6 (a) – demonstrou que essa técnica recobre de maneira homogênea o substrato, com uma boa formação de filme sobre a superfície entre os eletrodos metálicos (região escura). Porém, a análise de MEV evidenciou a presença de falhas de dimensões micrométricas no recobrimento da superfície –

como demonstrado pela Figura 4.6 (b). Nesta imagem também é possível identificar as características dos Fe-CNTs, que apresentaram um emaranhamento intenso com alguns aglomerados. Esse fato indica uma não conformidade quanto à dispersão dos Fe-CNTs durante o processo de deposição do filme.

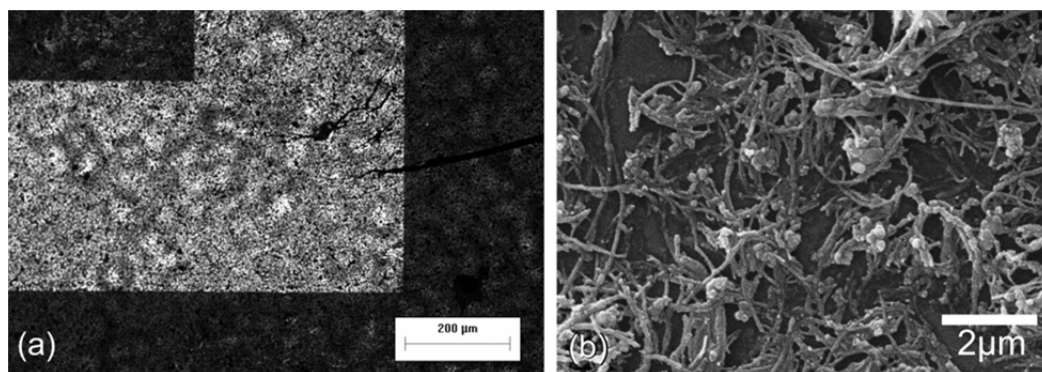


Figura 4.6 – (a) Imagem de microscopia óptica para um dispositivo ID contendo o filme automontado de Fe-CNTs; (b) imagem MEV dos Fe-CNT. As regiões escuras em (a) correspondem ao eletrodo metálico.

A confirmação estrutural dos nanotubos utilizados nos dispositivos ID Fe-CNTs foi realizada por meio das técnicas de espalhamento Raman e difratometria de raios X. O espectro Raman característico para CNTs foi observado para o dispositivo ID Fe-CNTs – Figura 4.7 (a) – entre os valores de 1000 e 3000 cm^{-1} . Tal fato já era esperado por se tratar de uma amostra contendo apenas nanotubos de carbono preenchidos, sem a presença de outros materiais externos ao tubo. Para a confirmação da presença de elementos de ferro no interior dos CNTs foi necessário o estudo de difratometria de raios X – técnica capaz de identificar materiais no interior dos CNTs. Tal análise evidenciou a presença dos óxidos de ferro Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , bem como ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$), assim como mostrado na Figura 4.7 (b) e também apresentado no trabalho referente à síntese desses nanotubos [62].

A Figura 4.8 apresenta o comportamento da condutividade do dispositivo ID Fe-CNTs *versus* a temperatura. Nessa análise, é possível observar que esse dispositivo apresenta uma condutividade ligeiramente maior para a mistura nitrogênio mais oxigênio até a temperatura de 194 °C. Esse comportamento não é linear, uma vez que a curva possui uma suave inclinação, e o máximo na diferença na condutividade – entre o gás nitrogênio e a mistura nitrogênio mais oxigênio –

ocorre na região de 160 °C. Assim como o dispositivo apresentado no capítulo anterior, a temperatura na qual ocorre o máximo de diferença de condutividade está relacionada à intensificação da presença de íons de oxigênio (O^-) entre as temperaturas de 100 e 200 °C [111].

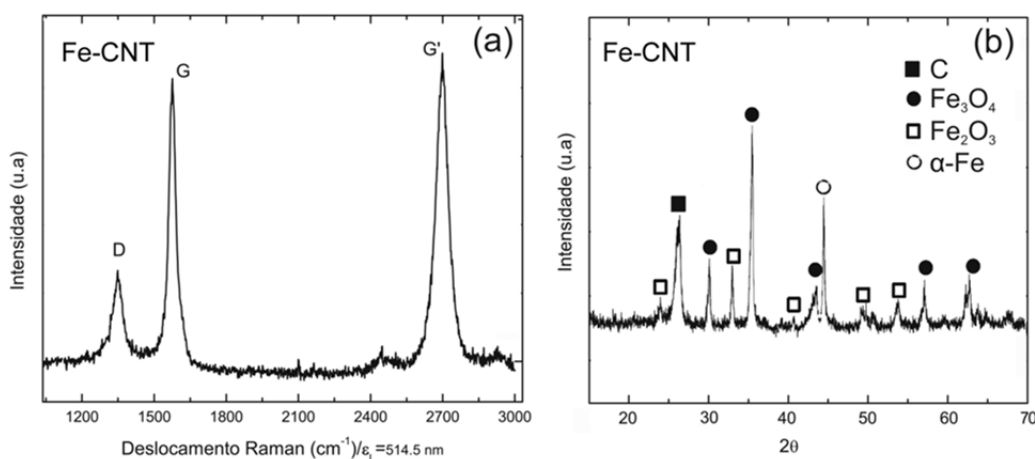


Figura 4.7 – (a) Espectro Raman do dispositivo ID Fe-CNTs. D, G e G' indicam os picos característicos para CNTs nessa intensidade de excitação; (b) difratograma de raios X para Fe-CNTs onde Fe indica o pico característico relativo a presença de átomos de ferro [62].

A redução da resistência elétrica – apresentada na Figura 4.8 – é motivada pelo aumento da temperatura, o que é considerado um comportamento característico de semicondutores. Assim, é razoável afirmar que uma massa de Fe-CNTs (majoritariamente metálicos à temperatura ambiente) pode apresentar um comportamento elétrico de um semicondutor.

O dispositivo baseado em Fe-CNTs apresenta um aumento em sua condutividade na presença do fluxo de gás ($N_2 + O_2$); tal fato torna possível afirmar que, nessa faixa de temperatura existe a presença de Fe-CNTs um comportamento elétrico de semicondutores do tipo-p, uma vez que os íons de oxigênio naturalmente são receptores de elétrons. Tal afirmação somente é possível devido à coexistência de nanotubos de diferentes tipos (condutores, semicondutores tipo-p e tipo-n) na mesma amostra [142]. Dessa maneira, considerando a situação apresentada acima, o oxigênio atua como um dopante de buracos melhorando a condutividade da massa de Fe-CNTs na faixa de temperatura entre 100 °C e 200 °C.

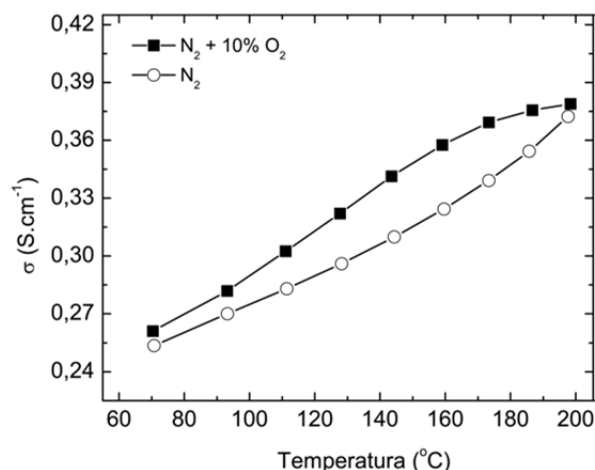


Figura 4.8 – Condutividade (σ) *versus* a temperatura para um dispositivo ID Fe-CNTs. A curva representada por círculos vazios se refere a análise realizada na presença de nitrogênio e a curva representada por quadrados preenchidos é a análise realizada na presença de uma mistura de nitrogênio mais 10% de oxigênio.

A condutividade *versus* o aumento da concentração de oxigênio na mistura ($N_2 + O_2$) é mostrada na Figura 4.9. Nessa análise, um fluxo de nitrogênio de 1 Lmin^{-1} é mantido sobre a amostra, que está a uma temperatura de 160°C . A cada intervalo de 2 minutos, uma quantidade definida de oxigênio é acrescida ao fluxo.

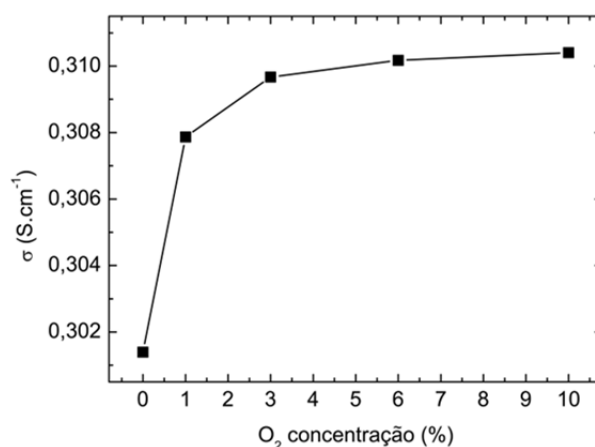


Figura 4.9 – Análise da condutividade do dispositivo ID Fe-CNTs *versus* a concentração de oxigênio na mistura ($N_2 + O_2$).

Essa medida evidenciou um aumento expressivo da condutividade na presença de 1% de oxigênio misturado ao fluxo de nitrogênio, acompanhado de uma saturação para valores maiores que 3% até um máximo de 10% de oxigênio acrescido na mistura. Tal fato indica que, para valores acima de 3% de oxigênio,

grande parte dos sítios disponíveis para a adsorção no dispositivo já estão preenchidos, intensificando o processo de repulsão entre as moléculas já adsorvidas na amostra com o restante das moléculas que chegam até o material [144].

Na análise apresentada acima, assim como na Figura 3.6, ocorre um aumento do fluxo total sob a amostra devido a uma limitação do sistema de controle de fluxo utilizado. Entretanto, dadas as características do dispositivo em relação a temperatura, é possível afirmar que esta variação provoca uma leve redução da sensibilidade final do dispositivo. Portanto, é importante observar que os valores apresentados se referem ao acréscimo de oxigênio na mistura com o mesmo acréscimo no fluxo total.

A Figura 4.10 registra a análise da sensibilidade do dispositivo em função do tempo para um acréscimo periódico de 1% de oxigênio na mistura com o gás base nitrogênio.

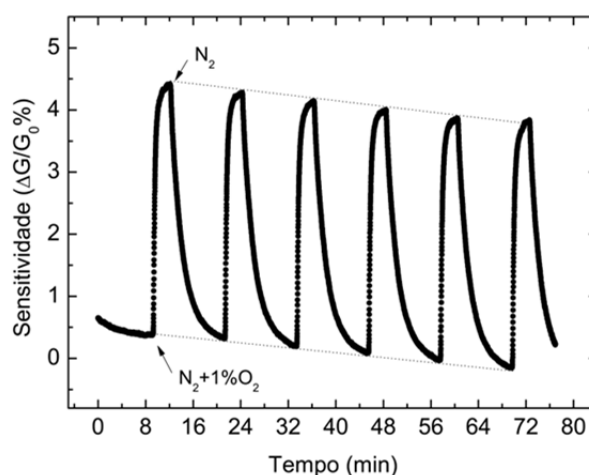


Figura 4.10 – Análise da sensibilidade do dispositivo ID Fe-CNTs em função do tempo para o acréscimo de 1% de oxigênio na mistura ($N_2 + O_2$). As setas indicam o início e o término da mistura.

Para esta análise, o fluxo de $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ de nitrogênio foi mantido constante e, após um período de 12 minutos, um fluxo de oxigênio de $0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ foi acrescido durante um período de 4 minutos, em um ciclo repetido sete vezes. Durante todo o período dessa medida, a amostra foi mantida a uma temperatura de 160°C . Essa análise demonstrou que o dispositivo ID Fe-CNTs é capaz de detectar um acréscimo de 1% de oxigênio em um fluxo de nitrogênio, com uma sensibilidade de aproximadamente 4% para uma medida de longo prazo. A inclinação total da curva,

evidenciada pelas linhas tracejadas, é um indicativo de outros processos que podem estar ocorrendo no dispositivo, como variações da sua capacitância ou deterioração dos contatos elétricos. O efeito característico da quimissorção (irreversível) não se mostrou relevante, uma vez que a diferença entre a condutância na presença de 1% oxigênio e na ausência de oxigênio se manteve praticamente a mesma (~ 4%).

Ao se comparar os dispositivos IDs produzidos com Fe-CNT com aqueles baseados em MWNTs sem preenchimento – apresentado no capítulo anterior – é possível aferir que esses nanotubos possuem uma maior sensibilidade a 1% de oxigênio em meio a um fluxo de nitrogênio. Sendo assim o dispositivo ID Fe-CNT apresentou uma sensibilidade de 4% contra 1,1% para o dispositivo ID MWNT sobe as mesmas condições. Esta afirmação somente é possível uma vez que ambos os dispositivos foram produzidos através do mesmo método Automontado e também possuíam eletrodos com as mesmas dimensões. Desta forma um estudo comparativo teórico e experimental foi realizado para se compreender a diferenças entre os nanotubos preenchidos por óxido de ferro e nanotubos não preenchidos.

4.5 COMPARAÇÃO TEÓRICA E EXPERIMENTAL ENTRE FE-CNT E CNT VAZIOS

Com o objetivo de compreender a interação dos Fe-CNTs com moléculas de oxigênio e nitrogênio, um estudo teórico – baseado na teoria do funcional da densidade e realizado por meio do código Siesta^{xx} em colaboração com o grupo de pesquisa em materiais do Centro Universitário Franciscano (Unifra) – foi elaborado utilizando-se CNTs preenchidos com os óxidos de ferro hematita e magnetita [157, 158]. Tais óxidos podem coexistir no interior dos Fe-CNTs [102]. Neste trabalho, os nanotubos de carbono preenchidos com óxidos foram submetidos à interação com gases O₂ e N₂. Devido ao custo computacional envolvido nesse tipo de cálculo, optou-se pela utilização de nanotubos de parede simples ao invés de nanotubos de paredes múltiplas, como é o caso experimental.

^{xx} Siesta: do inglês, *spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms*, programa computacional para o desenvolvimento de cálculos *ab-initio* de estruturas eletrônicas de muitos átomos.

As estruturas testadas foram SWNT (13,0) preenchidos com hematita (Fe_2O_3 -CNT) e magnetita (Fe_3O_4 -CNT) na configuração antiferromagnética e SWNT não preenchidos (8,0). Tais estruturas foram escolhidas por se tratarem da configuração de energia mais estável [157]. A análise da estrutura eletrônica destes materiais indicou que a presença dos óxidos no interior dos CNTs altera profundamente a sua distribuição eletrônica [157]. A partir dessas estruturas interagindo com gases, é possível afirmar que as interações envolvendo nanotubos preenchidos e os gases analisados ocorrem de maneira diferente para cada tipo de tubo. Os resultados destes cálculos são apresentados na Tabela 4.1.

Nessa tabela é possível verificar que as moléculas de oxigênio se encontram mais próximas dos tubos se comparadas às moléculas de nitrogênio, enquanto os nanotubos preenchidos com hematita favorecem a ligação dessas moléculas com o nanotubos (energia de ligação positiva). A transferência eletrônica $\Delta Q(e)$ fornece informações sobre a troca de carga entre os materiais estudados. Para a interação envolvendo nanotubos preenchidos e o oxigênio, essa transferência eletrônica ocorre com a mesma intensidade para ambos os nanotubos. Já as moléculas de nitrogênio interagem como doadoras de carga, mas com uma intensidade bastante reduzida.

Tabela 4.1 – Resultados para a distância de ligação $d_{\text{tubo-gas}}$, energias de ligação E_b e transferência eletrônica $\Delta Q(e)$ [111].

Estrutura	$d_{\text{tubo-gas}}(\text{\AA})$	E_b (eV)	$\Delta Q(e)$
SWNT+O ₂	3,00	-0,09	0,35
SWNT+N ₂	3,45	0,03	0,00
SWNT+Fe ₂ O ₃ +O ₂	2,91	1,07	0,17
SWNT+Fe ₂ O ₃ +N ₂	3,04	0,14	-0,01
SWNT+Fe ₃ O ₄ +O ₂	3,13	-0,01	0,17
SWNT+Fe ₃ O ₄ +N ₂	3,23	-0,04	-0,01

A densidade local de estados, apresentada na Figura 4.11, possibilita a visualização das estruturas de nanotubos preenchidos sob a influência dos gases oxigênio e nitrogênio. A presença das moléculas de oxigênio e nitrogênio provocam

distúrbios na densidade de estado sobre a superfície dos CNTs. Esse estudo demonstra a forte interação envolvendo moléculas de oxigênio e nanotubos preenchidos que, além disso, apresentam uma polarização das cargas devido à proximidade dessas moléculas. Entretanto, tal fato não foi observado para moléculas de nitrogênio.

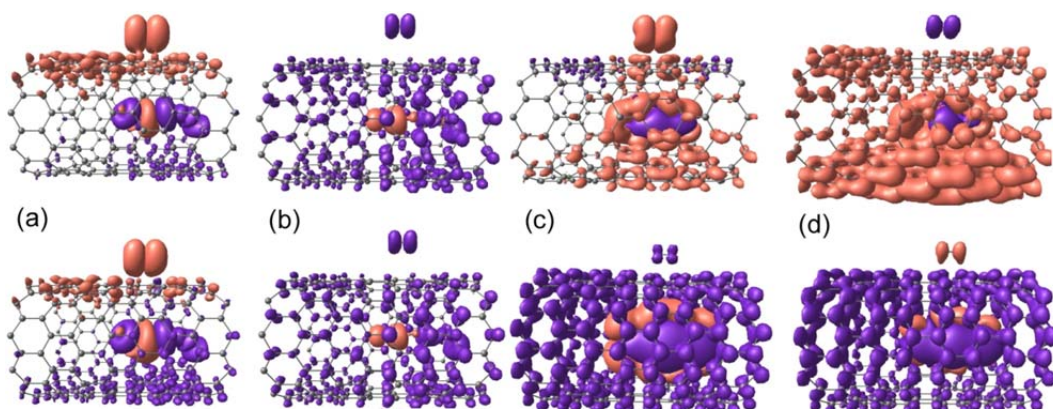


Figura 4.11 – Representação da densidade local de estados para as estruturas de nanotubos de carbono preenchidos em interação com moléculas de gases. As imagens nas partes superior e inferior da figura se referem à densidade de estados e estão relacionadas a bandas de condução e bandas de valência respectivamente. As cores azul e vermelha se referem a configuração do momento de spin para cada átomo. (a) Interação Fe_2O_3 -CNT com a molécula de oxigênio, (b) interação Fe_2O_3 -CNT com a molécula de nitrogênio, (c) interação Fe_3O_4 -CNT com a molécula de oxigênio, (d) interação Fe_3O_4 -CNT com a molécula de nitrogênio.

Embora os nanotubos apresentados no estudo teórico não sejam exatamente iguais aos nanotubos estudados experimentalmente, tal análise se demonstrou fundamental, uma vez que os resultados comprovaram que os nanotubos preenchidos com óxido de ferro provocam alterações significativas na configuração eletrônica dos nanotubos, comparados aos nanotubos sem preenchimento. Além disso, tais nanotubos interagem de maneira significativa com o oxigênio, fato que também foi verificado experimentalmente [149].

A fim de obter uma confirmação dos dados teóricos, dois dispositivos IDs semelhantes foram construídos contendo Fe-CNT e MWNT não preenchidos respectivamente. A Figura 4.12 demonstra a diferença de sensibilidade para os dois dispositivos nas mesmas condições. Para uma medida realizada a temperatura de 160 °C ambos os dispositivos apresentaram uma resistência elétrica maior em vácuo

do que em uma atmosfera de oxigênio. Nessa medida o dispositivo construído com nanotubos de carbono preenchidos apresentou uma sensibilidade maior que o dispositivo baseado em MWNT não preenchidos. Esse fato está em acordo com os resultados teóricos acima apresentados, os quais demonstram que os nanotubos preenchidos com óxido de ferro – para uma comparação entre SWNTs – possuem uma maior interação com o oxigênio se comparado aos nanotubos sem preenchimento.

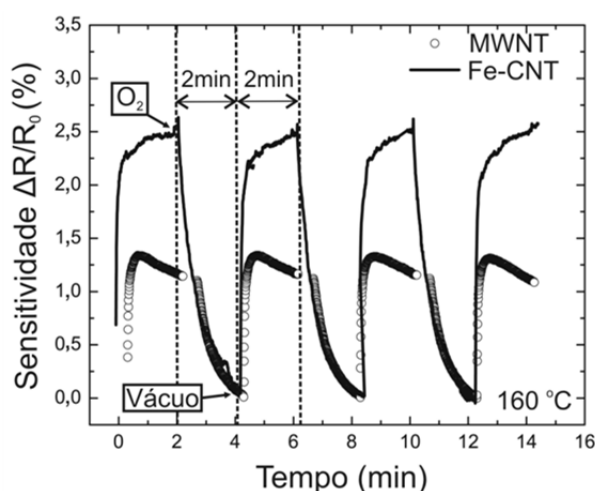


Figura 4.12 – Sensibilidade em função do tempo a uma temperatura de 160 °C. As setas indicam as mudanças na configuração atmosférica sobre a amostra, a cada 2 minutos a atmosfera de baixa pressão (vácuo 0,8 atm) é alterado para uma atmosfera contendo apenas oxigênio a uma pressão de 1 atm. A linha contínua representa a medida para o dispositivo Automontado e a linha intercalada pelo círculo vazio indica a medida para o dispositivo *Casting*.

4.6 CONCLUSÕES SOBRE O ESTUDO DOS Fe-CNTs

Os nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro possuem propriedades singulares. O estudo das características elétricas deste material demonstrou que sua curva $I \times V$ característica é dependente da atmosfera na qual a amostra foi analisada. O dispositivo planar baseado em Fe-CNTs pode ser utilizado como um dispositivo de memória resistivo de curto prazo. Este tipo de dispositivo apresenta uma grande vantagem devido a sua simplicidade de construção.

O dispositivo ID Fe-CNTs utilizado como sensor de gás apresentou uma sensibilidade de 4% para uma concentração de 1% de oxigênio misturado a um fluxo

de nitrogênio em uma temperatura de operação de 160 °C. O estudo da condutividade do dispositivo em função da temperatura demonstrou que este tem características semicondutoras, além disso, na presença de oxigênio misturado ao fluxo de nitrogênio sua condutividade é maior. Tal fato evidenciou que – na faixa de temperatura analisada – o oxigênio atua como dopante de buracos. Esta medida também demonstrou que a temperatura ideal de operação para este tipo de dispositivo, para a detecção de oxigênio até 200 °C, é de 160 °C. O dispositivo apresentou uma saturação para concentrações de oxigênio acima de 3% no fluxo de nitrogênio.

O estudo teórico e experimental envolvendo nanotubos de carbono preenchidos por óxido de ferro, hematita e magnetita revelou que a presença de óxidos no interior dos nanotubos altera as propriedades eletrônicas de tais compósitos, bem como a interação desses nanotubos com as moléculas de oxigênio e nitrogênio. Na configuração estrutural analisada, as moléculas de oxigênio interagem de maneira mais intensa com esses materiais quando comparadas às moléculas de nitrogênio. Já a comparação experimental estudada, demonstrou que os dispositivos baseados em Fe-CNT possuem uma maior sensibilidade ao oxigênio quando comparado ao dispositivo baseado em MWNT não preenchidos.

5 ESTUDO ESTRUTURAL E ELETRÔNICO DE ÓXIDOS DE FERRO

O óxido de ferro hematita (Fe_2O_3) é um dos óxidos presentes no interior do nanocompósito Fe-CNTs utilizado neste trabalho [102]. Com o intuito de compreender de maneira mais clara as propriedades da hematita, optou-se por desenvolver um estudo teórico sobre as propriedades intrínsecas deste óxido em seu estado natural, bem como na presença de defeitos estruturais e átomos intersticiais. A seção seguinte é dedicada à introdução do método teórico utilizado no estudo da hematita.

5.1 O CÁLCULO *AB-INITIO* E O ESTUDO DE MATERIAIS

Em um cálculo de primeiros princípios (*ab-initio*), um material sólido pode ser descrito como um sistema de muitas partículas. A grande inovação dessa ideia é a possibilidade de reconstruir qualquer material por meio do arranjo mais fundamental de suas partículas e assim compreender suas propriedades.

Um cálculo teórico será bem-sucedido quando sua previsão confirmar os resultados experimentais. No entanto, o número de elementos envolvidos nesse tipo de cálculo é muito grande. Por exemplo, em uma parte muito pequena de material sólido, há mais de 10^{23} partículas interagindo, tais como elétrons, prótons, nêutrons, entre outras. Portanto, é impossível chegar a uma solução analítica para as equações matemáticas que descrevem o problema. Muitos métodos *ab-initio*, com base na teoria da mecânica quântica, foram desenvolvidos na tentativa descrever o comportamento dos materiais, sendo que vários desses métodos utilizam ferramentas computacionais para resolver os problemas matemáticos exigidos pela teoria.

5.1.1 PROBLEMA DE MUITAS PARTÍCULAS

A ideia básica da mecânica quântica é descrever a interação de partículas do sistema de muitos corpos como uma função de onda para todo o sistema $\Psi_{total}(r_1, \dots, r_n, R_1, \dots, R_t)$. Esta função de onda está relacionada a vários potenciais internos e externos e com uma energia total correspondente (E_{total}). Uma vez que estas propriedades sejam conhecidas, é possível extrair outras propriedades e reconstruir todo o sistema do ponto de vista teórico.

A equação fundamental que relaciona a função de onda à energia total é a equação de Schrödinger, que pode ser escrita como:

$$H_{total}\Psi_{total} = E_{total}\Psi_{total} \quad (5.1)$$

O operador hamiltoniano (H_{total}) deve conter informações sobre a interação entre as partículas, bem como as influências externas sobre elas. Em um estudo teórico sobre um material, considerando interações do tipo núcleo-elétrons em um sistema com n elétrons e N núcleos, o hamiltoniano é escrito como demonstrado abaixo:

$$H_{total} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\alpha,\beta}^{N,N} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (5.2)$$

Nesta equação, a massa e a posição do elétron são representadas por m_0 e r_i , respectivamente, e para o núcleo do átomo em questão as representações são M_α e R_α , respectivamente. O primeiro termo da equação 5.2 representa a energia cinética dos elétrons e o segundo é a interação elétron-elétron. O terceiro termo da equação é a interação elétron-núcleo. O quarto é a energia cinética dos núcleos e o último termo é a relação de interação núcleo-núcleo.

Embora esta ideia pareça simples, o número de partículas interagindo em um material sólido torna o problema muito complexo e uma solução analítica, sem

aproximações, é inalcançável. Por exemplo, se fôssemos capazes de calcular a função de onda de uma partícula gastando um segundo para realizar essa tarefa, o processo de cálculo total para uma pequena unidade de material com volume de 1 cm^3 duraria mais de um bilhão de anos, devido ao número de partículas existentes no material. Portanto, é inevitável fazer aproximações adequadas para resolver tais problemas. As páginas seguintes discutem algumas dessas abordagens.

O primeiro nível de aproximação é a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual o núcleo tem uma posição fixa com os elétrons em equilíbrio. Essa suposição é baseada no fato de que os elétrons possuem energia cinética muito maior do que os núcleos. Assim, o núcleo pode ser tratado como um potencial externo agindo sobre os elétrons. Como consequência dessa aproximação, a função de onda total da equação 5.1 pode ser descrita como o produto vetorial entre as funções de onda relativas aos elétrons e núcleos, como apresentado na equação abaixo.

$$\Psi_{total} = \Psi_{eletrônico} \times \Psi_{núcleo} \quad (5.3)$$

Assim, é possível simplificar a equação hamiltoniana usando apenas os termos relacionados com o elétron (H_e) e um operador para o potencial do núcleo Z_α/R_α agindo sobre o elétron.

$$H_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad (5.4)$$

Mesmo com essas simplificações, o problema do hamiltoniano ainda apresenta uma solução analítica impossível, devido ao grande número de interações elétron-elétron no segundo termo da equação 5.4. Uma maneira usual de resolver esse problema é assumir que a função de onda total do sistema pode ser descrita como um determinante da função de onda de um elétron, o qual deve ser antissimétrico de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Isso é conhecido como a base da aproximação de Hartree-Fock e mesmo essa interpretação do sistema não é suficiente para descrever o fenômeno e encontrar uma solução para o

problema: há vários efeitos quânticos entre os elétrons que não são abrangidos pela presente aproximação.

Dando continuidade a essas ideias, muitos métodos foram desenvolvidos tentando encontrar uma solução para esses problemas. A próxima seção deste texto é dedicada a discutir uma das teorias *ab-initio* mais utilizadas: a teoria do funcional da densidade (DFT).

5.1.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A primeira ideia por trás da teoria do funcional da densidade (DFT) surgiu em 1927, quando Thomas e Fermi [159] sugeriram a utilização da densidade de carga para calcular a estrutura eletrônica dos átomos. A partir desse ponto, Hohenberg e Kohn (HK), em 1964, demonstraram em dois teoremas [160] a possibilidade de generalizar a ideia de Thomas e Fermi para um sistema de interação de muitos corpos em um potencial externo (V_{ext}).

Assim, segundo o teorema de HK, qualquer observável pode ser uma função exclusiva da densidade $\rho(r)$, que tem um único potencial correspondente. O teorema também prova a possibilidade de existir um único funcional para a energia, em qualquer potencial externo. O valor de mínimo de energia é correspondente à densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$. Na verdade, esta é uma explicação básica sobre esses teoremas e uma ampla demonstração dessas ideias pode ser encontrada em muitas literaturas [161, 162]. Em outras palavras, essas ideias tornam possível encontrar várias propriedades de qualquer sistema com base apenas na densidade de elétrons. Por exemplo, na equação 5.5 está representado o hamiltoniano eletrônico, onde a energia é descrita pelo funcional da densidade eletrônica.

$$\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle = E[\rho(r)] \quad (5.5)$$

A inovação por trás dessas ideias é a mudança de parâmetro onde um funcional universal para qualquer sistema pode ser descrito como um funcional da densidade. No entanto, esse fato não representa uma solução prática para o problema, mas indica uma possibilidade. Da mesma forma, a tarefa agora é encontrar uma maneira de calcular a energia $E[\rho(r)]$. Assim, em 1965, usando a ideia de um funcional, Kohn e Sham (KS) [163] propuseram resolver esse problema utilizando um Ansatz^{xxi} para substituir o problema original de muitos corpos por um problema de partículas auxiliares independentes.

5.1.3 A EQUAÇÃO DE KOHN-SHAM

A abordagem de Kohn-Sham assume que existe um sistema de interação que não é igual à densidade do estado fundamental. A vantagem deste método é usar um sistema de partículas independentes equivalente a uma região de interação não específica, que pode ter uma solução exata, e todos os termos complexos de muitos corpos estão incluídos em um potencial correlação-troca V_{xc} . Assim, para uma compreensão geral, é possível assumir que a aproximação na equação de KS considera apenas uma partícula independente, mas as densidades de partículas são determinadas pelas interações.

Dessa maneira, torna-se possível construir uma equação única e genérica para descrever a energia do sistema. Essa energia representada como uma função da densidade $\rho(r)$ descreve todos os termos conhecidos para um sistema independente de partículas.

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + E_N + V_{xc}[\rho] \quad (5.6)$$

Nessa equação, o termo T_0 é a energia cinética das partículas independentes, o segundo termo representa a interação de Coulomb entre as partículas, o V_{ext} é o potencial dos núcleos externos e todos os outros potenciais

^{xxi} Ansatz é o estabelecimento da equação de partida que descreve um problema matemático ou físico.

externos que podem agir sobre as partículas, o termo E_N é a interação entre os núcleos. O potencial de troca-correlação V_{xc} representa todos os potenciais de interação de troca e os efeitos de muitos corpos. O cálculo do V_{xc} ainda é uma tarefa difícil e muitos esforços estão sendo empregados para obter uma boa aproximação para este termo. A seção seguinte demonstra uma discussão acerca dessas abordagens.

5.1.4 O POTENCIAL TROCA-CORRELAÇÃO

A estratégia da abordagem de KS é separar os termos para a partícula independente, os termos de interação Hartree e o restante dos termos são agrupados em um funcional correlação-troca (E_{xc}), que pode ser aproximado como funcional da densidade local. Basicamente, o E_{xc} pode ser resolvido como funcional da densidade ($\varepsilon_{xc}(\rho(r))$), onde a densidade eletrônica $\rho(r)$ é a mesma de um gás de elétrons homogêneo. Esse funcional pode ser apresentado como a equação abaixo.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r') \varepsilon_{xc}(\rho(r')) d^3r \quad (5.7)$$

Uma solução analítica para essa equação pode ser conhecida com uma precisão razoável para cada átomo, utilizando o método de simulação de Monte Carlo [164].

Ao assumir essa abordagem, torna-se possível calcular a energia de correlação-troca para um gás de elétrons homogêneo, com uma densidade eletrônica específica e resolver localmente o problema. Portanto, o que é interessante sobre essa ideia é a possibilidade de utilizar uma equação com uma única variável genérica e deste modo calcular todas as propriedades do sistema. Ainda assim, esta continua sendo uma tarefa difícil, devido ao número de partículas envolvidas. Algumas abordagens foram desenvolvidas para resolver o termo de troca-correlação para cada tipo de sistema específico.

Uma solução genérica para o funcional de correlação-troca (equação 5.8) foi apontada no mesmo trabalho de Kohn-Sham, sendo chamada de aproximação da densidade de spin local (*local spin density approximation* LSDA). Esta solução é uma integral simples sobre todo o espaço onde a densidade eletrônica é assumida igual a do gás de elétrons homogêneo.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)) d^3r \quad (5.8)$$

A LSDA deverá apresentar bons resultados para materiais que têm densidade homogênea de elétrons, como os metais. Ao longo de vários anos de utilização desse método, muitos outros materiais também apresentaram bons resultados teóricos em comparação com os resultados experimentais [165]. Para sistemas não polarizados ($\rho^\uparrow(r) = \rho^\downarrow(r) = \rho(r)/2$) pode ser utilizado o método de maneira mais geral, sendo chamado de aproximação da densidade local (*local density approximation* LDA).

Ao longo dos anos muitas mudanças e melhorias foram sugeridas no método LSDA. Uma das mais conhecidas é a aproximação do gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* GGA). Neste método, o termo de correlação-troca é uma expansão em série considerando-se apenas a derivada primeira de r , assim sendo chamado de gradiente da densidade $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow, |\nabla\rho^\uparrow|, |\nabla\rho^\downarrow|, \dots)$; esse método proporciona um aumentando na precisão dos cálculos. Naturalmente devemos esperar resultados melhores quando utilizamos GGA, pois o valor da densidade agora é considerado um gradiente. No entanto, na maioria dos casos a mudança não é significativa [166].

A partir deste ponto, a teoria torna-se mais restrita e qualquer caso deve ser analisado individualmente, sendo testado e comparado com os resultados experimentais. Um exemplo do caso mais restrito é o LSDA+U, no qual pode ser inserido um termo adicional de correlação para um orbital independente, o qual apresenta resultados mais eficientes para átomos com muitos elétrons no orbital d [167].

O método LSDA+U contempla uma alteração na interação entre orbitais mais próximos à camada de valência e os outros orbitais, o que deve corrigir a subestimação do *gap* nos métodos LSDA e GGA. Esta ideia é aplicada para a obtenção de melhores resultados em materiais fortemente correlacionados com muitos elétrons nos orbitais 3*d* e 4*f*, como, por exemplo, os metais de transição, óxidos, compostos de terras raras, supercondutores de alta temperatura, entre outros [168]. Este potencial adicional ao cálculo DFT também é conhecido como potencial de repulsão de Coulomb entre os elétrons do nível 3*d* dos metais de transição. Neste caso, o parâmetro *U* é considerado como a média esférica do parâmetro de Hubbard, a qual é descrita pelo valor necessário para a adição de um novo elétron no último nível eletronicamente ocupado do átomo em questão. Dessa maneira, o funcional da energia no caso DFT+U pode ser descrito como para uma aproximação esférica segundo a equação 5.9, onde, o parâmetro *J* indica o termo de troca – considerado constante ~ 1 eV [169] – e $n_{m\sigma}$ é o operador relativo ao número de elétrons no orbital com número quântico *m* e *spin* σ [170].

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-J}{2} \sum_{m\sigma} (n_{m\sigma} - n_{m\sigma}^2) \quad (5.9)$$

A seção seguinte é dedicada ao estudo eletrônico e estrutural do óxido de ferro hematita. Este trabalho foi desenvolvido durante o período de estágio de doutoramento no Instituto de Tecnologia Real Sueco – KTH, sob a supervisão do pesquisador Clas Persson. Nesse trabalho foram realizados estudos *ab-initio* utilizando DFT para o entendimento da formação de defeitos estruturais e átomos intersticiais nesse óxido.

5.2 ÓXIDO DE FERRO – HEMATITA (Fe₂O₃)

O óxido de ferro α -Fe₂O₃, também conhecido como hematita (do grego *hema*, “sangue”) é um dos óxidos de ferro mais comuns em toda a superfície da Terra. No entanto, esse material tem várias características intrigantes e muitas

possibilidades de aplicação como catalisadores nas reações químicas [171], dispositivos eletrônicos e magnéticos [172] e sensores [173-175], sendo também um material promissor para utilização em nanotecnologia [149, 176, 177]. Tais características têm motivado vários estudos ao longo dos anos, com o objetivo de entender as propriedades desse material [178, 179].

A estrutura da célula unitária de hematita contém 12 átomos de ferro e 18 de oxigênio com uma estrutura hexagonal de parâmetros: $a = 5,034$ nm, $c = 13,375$ nm e $\gamma = 120^\circ$. Também é possível descrever esta estrutura como romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$, com 4 átomos de ferro e 6 átomos de oxigênio e parâmetros $a = 5,427$ nm e $\alpha = 55,3^\circ$. Este óxido é antiferromagnético com uma temperatura crítica de 955 K (T_c) [180] e também é considerado fracamente ferromagnético à temperatura ambiente [181]. Durante o crescimento do cristal, fatores externos podem influenciar a estrutura final da hematita. Estudos de microscopia de tunelamento (*scanning tunneling microscopy* - STM) e difração de elétrons de baixa energia indicaram que estruturas tipo FeO (111) e α -Fe₂O₃(0001) podem coexistir [182].

Os resultados experimentais [183, 184] para filmes de hematita crescido sinteticamente e estudos teóricos feitos por Rollmann *et al* [170] comprovam a característica de isolante elétrico deste material está relacionada com o volume da célula unitária. Este fato ocorre por uma forte interação dos orbitais $3d$ do átomo de ferro com os orbitais $2p$ do átomo de oxigênio. Os resultados apresentados na literatura até o momento demonstram que a estrutura da hematita é extremamente complexa, como muitas variáveis que podem influenciar a interpretação final dos resultados.

Mesmo que os estudos teóricos sobre a hematita utilizem vários métodos e aproximações, como os mencionados na seção 5.1, o tratamento matemático escolhido como abordagem também é importante. No presente trabalho, o método LSDA+U por projeções de aumento de ondas (*projector's augmented wave* PAW) [165, 185] foi escolhido. Essa é uma abordagem matemática que define uma suavização para funções de onda muito pronunciada, como as funções de onda da banda de valência. Os cálculos deste trabalho foram realizados pelo pacote de simulação de *Viena ab-initio simulation package* (Vasp) [186], que faz uso de todas

as aproximações e métodos mencionados anteriormente e tem sido amplamente utilizados pela comunidade científica.

O objetivo de todos os métodos mencionados na seção 5.1 é encontrar um caminho para obtenção das propriedades do estado fundamental do sistema de interesse. De fato, nesses cálculos a simetria do cristal sólido estudado é consequência do estado mínimo de energia criado pelo potencial interno e externo gerado pela interação entre partículas. Todos os resultados apresentados neste capítulo continuam a ser objeto de uma extensa pesquisa para proporcionar um resultado mais exato para os cálculos. Atualmente, o DFT, juntamente com a abordagem de Kohn-Shan, é um dos métodos *ab-initio* mais utilizado para resolver muitas questões importantes sobre o comportamento dos materiais.

O presente capítulo é dedicado ao estudo de primeiros princípios para as estruturas antiferromagnéticas (AFM) e ferromagnéticas (FM) de cristais de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Neste trabalho, o método LSDA com a correção dos orbitais *d* (LSDA+ U^{SIC})^{xxii} é aplicado para o átomo de ferro. Como complemento, também são discutidas as modificações estruturais e eletrônicas provocadas por vacâncias de oxigênio V_o , oxigênios intersticiais O_i e hidrogênios intersticiais H_i nas estruturas do cristal de hematita.

5.2.1 MÉTODO COMPUTACIONAL

A célula unitária de hematita escolhida foi a estrutura hexagonal contendo seis unidades de Fe_2O_3 , o que resulta em um célula de 30 átomos como apresentado na Figura 5.1 (a). A estrutura cristalina foi definida em unidades da célula hexagonal a partir da posição do átomo de ferro na posição de Wyckoff 12c com coordenadas internas $(x, y, z) = (0, 0, z(\text{Fe}) \approx 1/3)$ e 18e para o átomo de oxigênio com coordenadas internas $(x, y, z) = (x(\text{O}) \approx 1/3, 0, 1/4)$.

Para este estudo, o método de projetores de ondas aumentado PAW foi utilizado com o potencial LSDA em combinação com o potencial de Coulomb (LSDA+ U^{SIC}) para a solução da equação de Kohn-Sham, como citado no capítulo

^{xxii} Método de auto correção-interação (*self-interaction correction* - SIC).

anterior. Utilizamos o potencial $U_d(\text{Fe}) = 4 \text{ eV}$ e potenciais autoconsistentes LDA e LDA+ U^{SIC} baseados em trabalhos anteriores [170, 187]. As constantes de rede utilizadas como base foram consultadas na referência experimental [188]. As posições atômicas foram relaxadas pelo algoritmo quase-Newton de forças e de *stress*, onde a energia de corte foi de 400 eV, com um espaço-k de integração centrado em uma malha de 12x12x6 Monkhorst-Pack. O cristal de hematita (0001) foi modelado por uma estrutura hexagonal $6x(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, com 30 átomos por célula unitária e com posições para o primeiro átomo $z(\text{Fe}) = 0,354$ e $x(\text{O}) = 0,306$.

Com o objetivo de entender as propriedades da hematita, quatro estruturas iniciais foram sugeridas: três tipos diferentes de estruturas antiferromagnéticas e uma ferromagnética, as quais diferem apenas na magnetização de cada átomo de ferro.

5.2.2 RESULTADOS PARA HEMATITA

Os resultados dos cálculos de relaxação para as estruturas de hematita são mostrados na Figura 5.1, onde é possível visualizar os átomos de ferro nos sítios octaédricos, cada um em simetria com seis átomos de oxigênio. Um cristal ideal de Fe_2O_3 possui distâncias atômicas idênticas para todas as ligações ferro-oxigênio (Fe–O). Porém um cristal de hematita, na sua forma natural, deve apresentar ao menos dois comprimentos para as ligações Fe–O: $(\text{Fe–O}^{(1)}) \approx 1,9 \text{ \AA}$ e $(\text{Fe–O}^{(2)}) \approx 2,1$. Também é possível caracterizar a posição do átomo de ferro com relação à distância entre os átomos de ferro paralelos ao eixo *c* da célula unitária (Figura 5.1). Podemos considerar a existência de duas distâncias características entre os átomos de ferro paralelos a este eixo, os valores característicos encontrados foram $(\text{Fe–Fe}^{(1)}) \approx 2,8 \text{ \AA}$ e $(\text{Fe–Fe}^{(2)}) \approx 3,9$.

A configuração ferromagnética (FM) do cristal de hematita é inicialmente determinada escolhendo-se a mesma direção preferencial dos spins para todos os átomos de ferro. Entretanto, as três configurações antiferromagnéticas (AFM) são determinadas tendo como referência os átomos de ferro, paralelos ao eixo *c*, mais próximos e mais distantes ($\text{Fe–Fe}^{(1)}$ e $\text{Fe–Fe}^{(2)}$). A primeira estrutura antiferromagnética (AFM-I) é determinada com spins alternados para os átomos de

ferro ao longo do eixo c . Já a segunda estrutura antiferromagnética (AFM-II) – Figura 5.1 (a) –, é determinada com os spins opostos entre os átomos de ferro mais próximos. A terceira estrutura antiferromagnética (AFM-III) é determinada com spins opostos entre os átomos de ferro mais distantes e spins de mesma direção entre os átomos de ferro mais próximos. As posições das vacâncias de oxigênio e dos átomos intersticiais para a estrutura AFM-II podem ser visualizadas na Figura 5.1 (b), (c) e (d) respectivamente.

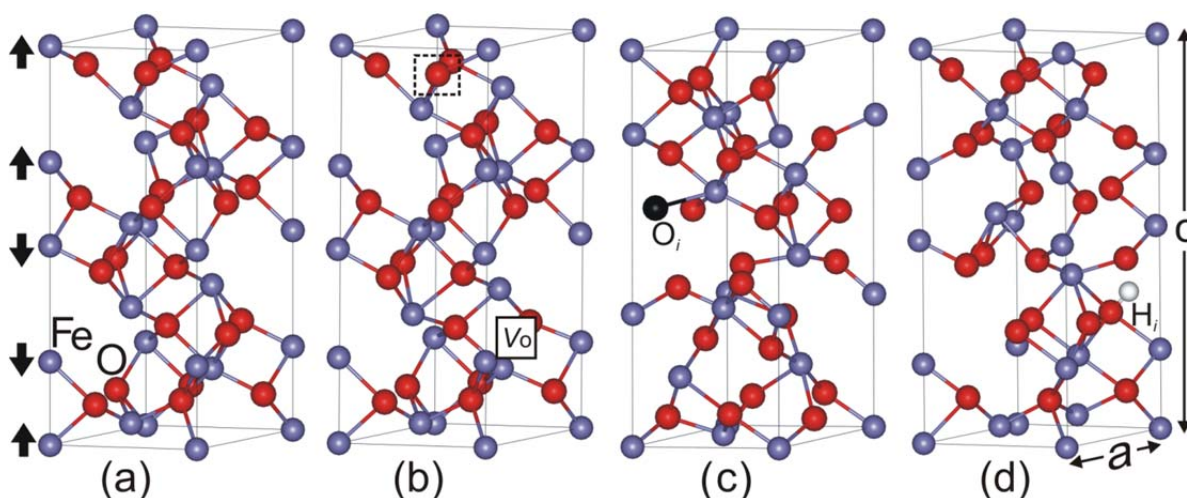


Figura 5.1 – Estrutura cristalina relaxada para a hematita Fe_2O_3 . As esferas azuis indicam as posições dos átomos de ferro (Fe) e as esferas vermelhas indicam as posições dos átomos de oxigênio (O). (a) Estrutura primitiva para o cristal de hematita, nesta figura as setas indicam a organização dos spins para a estrutura tipo AFM-II; (b) estrutura cristalina com a presença de vacâncias de oxigênio V_o indicadas pelos quadrados; o quadrado de linha contínua indica a primeira vacância de oxigênio, já o quadrado de linha tracejada indica a segunda vacância de oxigênio; (c) a esfera de cor escura indica a posição do átomo de oxigênio intersticial (O_i); (d) a esfera cinza-clara indica a posição do átomo de hidrogênio intersticial (H_i) [139].

Os parâmetros estruturais (a , c , V_0 (volume), Fe–Fe e Fe–O) para as quatro diferentes configurações de spin da estrutura de Fe_2O_3 , bem como as posições de referência para $z(\text{Fe})$ e $x(\text{O})$, o momento magnético total M_s , o momento magnético local para o átomo de ferro ($|M_s(\text{Fe})|$) e a diferença total de energia (ΔE_t) estão descritos na Tabela 5.1. Nela, é possível verificar que a estrutura AFM-II apresenta menores valores de energia, assim como outros trabalhos da literatura [170, 189, 190], que demonstraram ser essa a estrutura mais estável.

Os parâmetros de rede das estruturas relaxadas pelo método LSDA+U^{SIC} (Tabela 5.1) apresentaram razoável concordância com os resultados experimentais [188]. Além disso, é importante considerar que o método LSDA+U^{SIC} normalmente produz resultados subestimados para as constantes de rede do material estudado. Assim, as diferenças entre os resultados apresentados na Tabela 5.1 e os resultados experimentais podem ser consideradas como uma característica do método utilizado.

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais e magnéticas para as quatro configurações de spin testadas e para a estrutura primitiva de α -Fe₂O₃ obtida por meio dos cálculos de DFT com a aplicação do método LSDA+U^{SIC}

α -Fe ₂ O ₃	FM	AFM-I	AFM-II	AFM-III	Expt. AFM [138]
a [Å]	5,01	4,96	4,92	4,98	5,03
c/a	2,66	2,71	2,73	2,69	2,73
V_0 [Å ³]	290,8	286,4	283,0	287,3	301,8
$z(\text{Fe})$	0,353	0,352	0,354	0,353	
$x(\text{O})$	0,305	0,308	0,306	0,305	
Fe–O ⁽¹⁾ [Å]	1,93	1,89	1,91	1,92	
Fe–O ⁽²⁾ [Å]	2,06	2,11	2,06	2,07	
Fe–Fe ⁽¹⁾ [Å]	2,76	2,82	2,81	2,78	2,88
Fe–Fe ⁽²⁾ [Å]	3,91	3,89	3,92	3,91	3,98
M_s [μ_B /cel.]	58,63	0,00	0,00	0,00	
$ M_s(\text{Fe}) $ [μ_B /Fe]	4,28	4,13	4,04	4,16	
$E-E_{AFM-II}$ [eV/cel.]	4,54	2,07	0,00	2,66	

Todas as quatro configurações magnéticas de Fe₂O₃ testadas apresentaram resultados próximos para a otimização do volume. Porém, essas pequenas variações do volume influenciam diretamente a magnetização do cristal, uma vez que as diferenças nos valores de momento magnético estão diretamente

relacionadas à distância entre os átomos de ferro (Fe–Fe) ao longo do eixo *c*. Quanto menor a distância entre os átomos de ferro, menor será a média do módulo do momento magnético ($|M_s(\text{Fe})|$). De fato, esta característica já foi reportada em outros estudos teóricos que implementam a técnica de correção do potencial de Coulomb (DFT+U) [161, 170].

As densidades eletrônicas de estados (DOS) para as configurações eletrônicas do cristal de hematita são apresentadas na Figura 5.2.

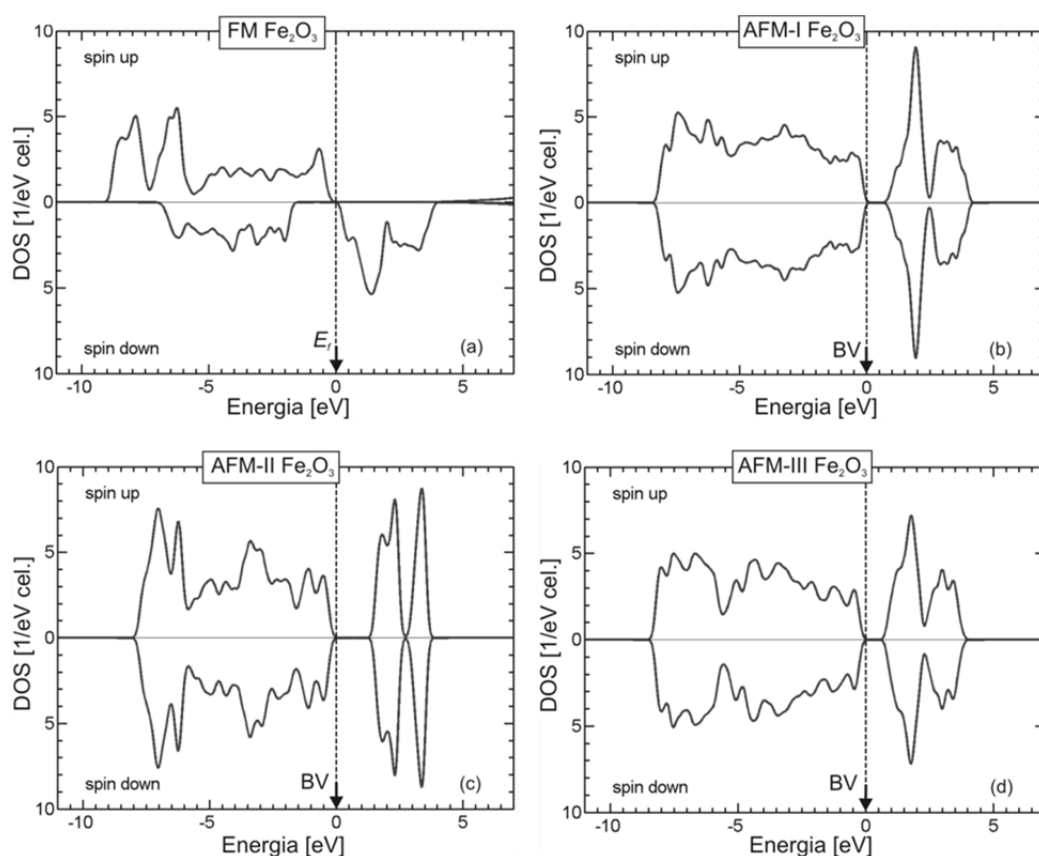


Figura 5.2 – Densidade de estados (DOS) total para o cristal de hematita com diferentes configurações de spin: (a) FM, (b) AFM-I, (c) AFM-II e (d) AFM-III. O eixo horizontal está relacionado com o maior valor de energia, onde é encontrado um elétron (indicado pela linha tracejada). Este valor de energia coincide com o valor da energia de Fermi (E_f) no caso FM e o valor do máximo da banda de valência (BV) para as outras configurações.

A configuração FM apresenta um *gap* próximo de zero, diferentemente das estruturas AFM I, II e III, que apresentam um comportamento semicondutor, com um *gap* de 0,8 eV, 1,3 eV e 0,6 eV respectivamente. Vale notar que a estrutura AFM-II

apresenta o maior *gap* e também é a estrutura mais estável. Este fato torna possível considerar que um aumento na desordem desse material pode aproximar o cristal de uma configuração de menor *gap*. Considerando-se os parâmetros de rede subestimados pelo método LSDA+U, o valor de *gap* para a estrutura mais estável concorda com os resultados experimentais que apresentam valores entre 1,6 eV e 2,2 eV para o cristal de hematita [191-196].

Em um estudo baseado no método LSDA [197], Sandraski e seus colaboradores apresentaram a análise DOS da estrutura romboédrica de Fe_2O_3 para o caso AFM com um *gap* próximo de zero, indicando a formação de uma estrutura condutora de elétrons. Entretanto, estudos baseados em DFT+U, como GGA+U [170] e o potencial híbrido B3LYP [190], reportaram estruturas de hematita AFM e FM com um maior *gap* e valores de momento magnético mais próximo do resultado experimental, assim como os resultados obtidos por este trabalho. Esses trabalhos, juntamente com os resultados apresentados aqui, evidenciam que o método DFT+U é mais adequado para o estudo do cristal de hematita, devido a forte dependência dos orbitais *3d* em sua configuração. Na Tabela 5.2 é possível comparar os resultados obtidos por esses trabalhos que utilizaram diferentes métodos para descrever a estrutura de hematita.

Tabela 5.2 – Comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os resultados apresentados pelas publicações anteriores.

Fe_2O_3	Este trabalho		Ref.[189]		Ref.[170]		Ref.[190]	
	LSDA+U		LSDA		GGA+U		B3LYP	
	FM	AFM-II	FM	AFM-II	FM	AFM-II	FM	AFM-II
a [Å]	5,01	4,92			4,77	5,00	5,13	5,08
c/a	2,66	2,73			2,80	2,77	2,72	2,74
V_0 [Å ³]	290,8	283,0			263,7	300,0	318,0	311,1
M_s [μ_B /cel.]	58,63	0,00						
$ M_s(\text{Fe}) $ [μ_B /Fe]	4,28	4,04	3,73	3,72	2,6	3,44	4,27	4,16
$E-E_{\text{AFM-II}}$ [eV/cel.]	4,54	0,00	5,8	0,00	4,66	0,00	3,28	0,00

5.2.3 Fe₂O₃, VACÂNCIAS E ÁTOMOS INTERSTICIAIS

O efeito da ausência de um ou mais átomos de oxigênio na célula unitária de hematita pode ser verificado na Tabela 5.3. Com a presença de vacâncias de oxigênio – Figura 5.1 (b) – os átomos de ferro vizinhos a esse defeito sofrem alterações em sua distribuição eletrônica e magnetização. De fato, a Tabela 5.3 indica que, com o aumento da presença de vacâncias, os átomos de ferro mais próximos entre si sofrem um aumento na distância (Fe-Fe⁽¹⁾). Já os átomos mais distantes, sofrem uma redução na distância (Fe-Fe⁽²⁾).

Tabela 5.3 – Comparativo entre as estruturas de Fe₂O₃ e o efeito da presença de vacâncias (V_O) e átomos intersticiais (O_i e H_i).

	V ₀ [Å ³]	M _s (Fe) μ _B /Fe	δ(Fe-Fe ⁽¹⁾) [Å]	δ(Fe-Fe ⁽²⁾) [Å]	δ(Fe-O ⁽¹⁾) [Å]	δ(Fe-O ⁽²⁾) [Å]
FM						
Fe ₂ O ₃	290,82	4,28	2,76	3,91	1,89	2,11
Fe ₂ O ₃ :V _O	291,90	4,25	2,88	3,95	1,91	2,06
Fe ₂ O ₃ :2V _O	289,48	4,13	2,86	3,97	1,91	2,06
Fe ₂ O ₃ :O _i	290,82	4,08	2,78	3,83	1,96	2,08
Fe ₂ O ₃ :H _i	289,99	4,28	2,74	4,18	1,92	2,07
AFM-II						
Fe ₂ O ₃	283,04	4,04	2,81	3,92	1,91	2,06
Fe ₂ O ₃ :V _O	282,49	3,95	2,90	3,87	1,88	2,05
Fe ₂ O ₃ :2V _O	282,45	3,95	2,89	3,89	1,88	2,06
Fe ₂ O ₃ :O _i	288,26	4,02	2,79	4,1	1,90	2,10
Fe ₂ O ₃ :H _i	284,60	4,00	2,76	4,14	1,90	2,07

De modo geral, o efeito de uma ou mais vacâncias na célula unitária provoca uma pequena redução no volume total e, conseqüentemente, uma redução no

momento magnético de todos os átomos de ferro. A inserção de uma segunda vacância – Figura 5.1 (b) – pode aproximar a célula unitária de uma estrutura ferromagnética, uma vez que a ausência de dois átomos de oxigênio na célula unitária ($6 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$) torna possível uma organização dos átomos como $4 \times \text{Fe}_3\text{O}_4$ (magnetita), a qual é conhecida por ser uma estrutura naturalmente ferromagnética. Porém, esse fato não se mostrou evidente nos resultados da Tabela 5.3, uma vez que as posições e as distâncias entre os átomos não concordam com uma configuração semelhante ao cristal de magnetita.

As densidades de estado (DOS) total para as estruturas FM e AFM-II contendo uma vacância ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{V}_\text{O}$) podem ser visualizadas na Figura 5.3. Essa análise demonstrou que a presença de vacâncias é responsável por pequenas alterações nas densidades de estados, reduzindo o *gap* em comparação à estrutura AFM-II e aumentando de modo tênue os estados no nível de Fermi da estrutura FM. Esse é um fato esperado, considerando-se que uma vacância de um átomo aceitador de elétrons (oxigênio) permite a presença de elétrons adicionais na estrutura cristalina.

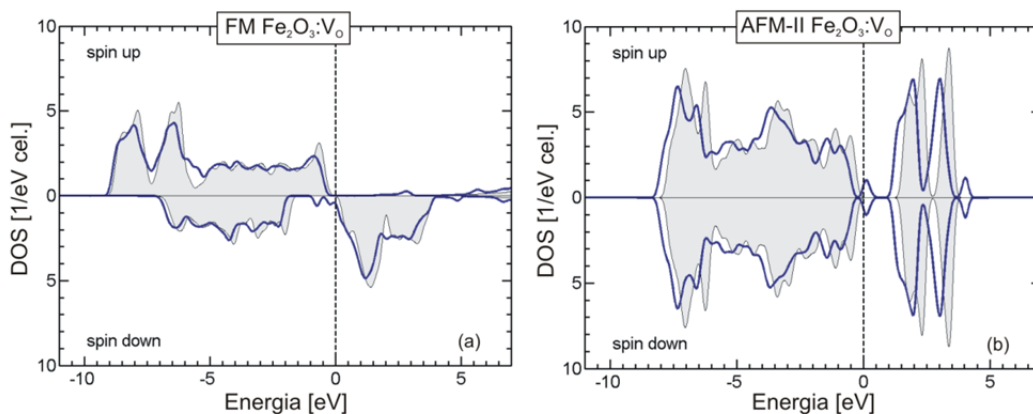


Figura 5.3 – Densidade de estados (DOS) total com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: V_O e (b) AFM-II: V_O com a presença de vacâncias (linha azul). As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representadas em cinza.

A presença de átomos intersticiais de oxigênio – Figura 5.1 (c) – provoca uma alteração profunda na configuração estrutural da célula unitária de Fe_2O_3 . Assim como indicado na Tabela 5.3, os valores para as distâncias entre os átomos de ferro ($\text{Fe-Fe}^{(2)}$) e a separação entre os átomos de ferro e oxigênio ($\text{Fe-O}^{(2)}$) são maiores para a estrutura AFM-II $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{O}_\text{i}$ em comparação com a estrutura usual. O

volume total maior em relação à célula unitária usual indica a perda de simetria da célula unitária pela presença do átomo de oxigênio intersticial. Tal fato reduz a magnetização média por átomo de ferro ($|M_s(\text{Fe})|$).

O efeito da presença de um átomo intersticial de oxigênio na análise DOS pode ser verificado por meio da Figura 5.4 (a) e (b). O átomo de oxigênio intersticial na estrutura ferromagnética FM contribui para a eliminação do *gap*, resultando em uma estrutura condutora de cargas. Já a estrutura antiferromagnética AFM-II $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{O}_i$ apresenta um *gap* reduzido, indicando a perda da simetria original da célula unitária de Fe_2O_3 , aproximando o material de uma estrutura condutora de elétrons. A contribuição do orbital *p* do oxigênio intersticial é responsável pelo aumento do número de estados próximos ao nível de Fermi como indicado na Figura 5.4.

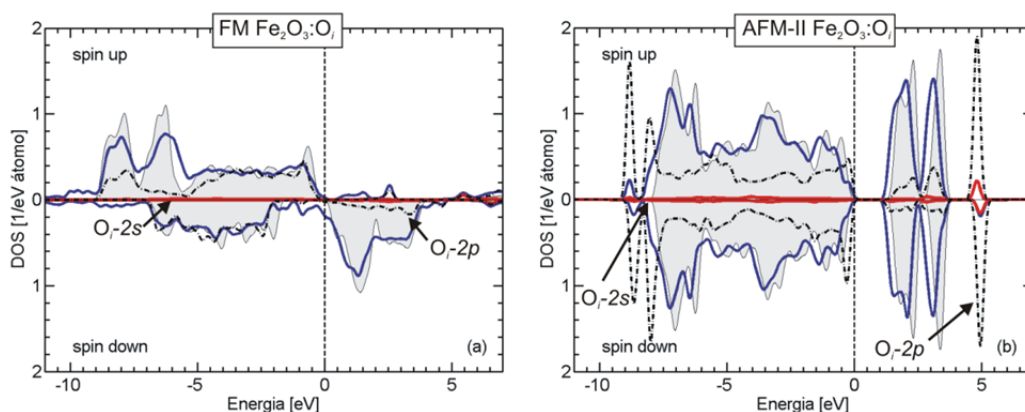


Figura 5.4 – Densidade de estados (DOS) por átomo com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: O_i e (b) AFM-II: O_i com a presença de átomos de oxigênio intersticiais (linha azul). A linha vermelha e a linha tracejada indicam a contribuição dos orbitais *s* e *p* do átomo intersticial respectivamente, na análise DOS. As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representas em cinza.

O átomo de hidrogênio pode ser comumente encontrado nos interstícios de várias estruturas, atuando como receptor ou doador de elétrons, dependendo da configuração da célula unitária [198]. Porém, a adição do átomo de hidrogênio na estrutura de hematita ($\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{H}_i$) – Figura 5.1 (d) – não provocou alterações significativas na análise DOS como demonstrado pela Figura 5.5 (a) e (b).

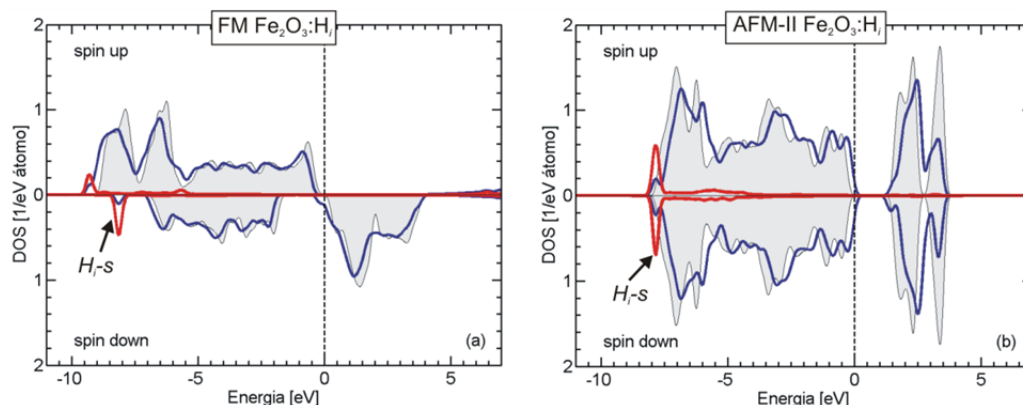


Figura 5.5 – Densidade de estados (DOS) por átomo com dependência de spin. Estrutura de Fe_2O_3 (a) FM: H_i e (b) AFM-II: H_i com a presença de átomos de hidrogênio intersticiais (linha azul). A linha vermelha indica a contribuição dos orbitais s do átomo intersticial. As análises DOS para as estruturas intrínsecas de Fe_2O_3 estão representadas em cinza.

O efeito da presença de átomos intersticiais de hidrogênio é responsável por uma pequena variação no volume dessas estruturas – Tabela 5.3 –, porém esta variação não altera consistentemente outros parâmetros da célula unitária.

5.2.4 CONCLUSÕES SOBRE A ANÁLISE ESTRUTURAL DA HEMATITA

O estudo estrutural da hematita indicou que a configuração magnética mais estável é a antiferromagnética com os spins invertidos para os átomos de ferro mais próximos entre si, na direção do eixo *c* da célula unitária. Essa configuração também apresenta o maior volume e o maior *gap* dentre as configurações de spin comparadas. Já a configuração ferromagnética para a estrutura de Fe_2O_3 apresentou um *gap* praticamente nulo.

A presença de vacâncias de oxigênio na estrutura de Fe_2O_3 provoca uma pequena redução no volume total da célula e consequentemente uma redução no momento magnético de todos os átomos de ferro. A presença de vacâncias é responsável por pequenas alterações nas densidades de estados, reduzindo o *gap* da estrutura e aumentando os estados acima do nível de Fermi para o caso ferromagnético.

A presença de átomos intersticiais de oxigênio provoca uma alteração profunda na configuração estrutural da célula unitária alterando os valores das distâncias entre os seus átomos. Ocorre um pequeno aumento no volume da célula resultando no decréscimo da magnetização total. O átomo de oxigênio intersticial contribui para a eliminação do *gap* na estrutura ferromagnética; e para a redução na estrutura antiferromagnética o *gap* foi praticamente nulo devido à contribuição do orbital *p* do átomo intersticial. Já o efeito da presença de átomos intersticiais de hidrogênio não representou uma variação significativa dos parâmetros da célula unitária e da densidade de estados dessa estrutura.

O método DFT/LSDA+U utilizado para o estudo do óxido de ferro (Fe_2O_3) provou ser uma ferramenta importante para o estudo teórico desta classe de materiais. Tal técnica se mostrou capaz de fornecer informações estruturais desse material com razoável concordância com os resultados obtidos experimentalmente para os estudos do óxido de ferro hematita.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inicialmente, este trabalho buscou desenvolver técnicas para a construção de sensores de gás baseados em nanotubos de carbono. A compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção do gás oxigênio por esses materiais se mostrou um desafio, uma vez que, devido à complexidade dessa interação, um modelo final ainda não é viável. Porém, este estudo demonstrou alguns indicativos sobre a interação entre os nanotubos de carbono e as moléculas de oxigênio.

A parte inicial deste estudo demonstrou que a eficiência da utilização de MWNTs em sensores está intimamente ligada à morfologia e a distribuição dos nanotubos sobre os eletrodos. Dessa maneira, foi possível construir um sensor – baseado em MWNTs – capaz de detectar determinadas concentrações de 10% de oxigênio em meio a um fluxo de nitrogênio a uma temperatura característica de 160 °C para este experimento.

Outro fato demonstrado é a possibilidade de utilização de nanotubos de carbono preenchidos com óxido de ferro (Fe-CNTs) como sensores de gás e dispositivos de memória resistivos. O estudo desses nanotubos demonstrou a possibilidade de identificar concentrações de 1% de oxigênio em meio a um fluxo de nitrogênio a uma temperatura de 160 °C.

Por fim, o estudo teórico do óxido de ferro hematita – um dos integrantes do preenchimento dos Fe-CNTs – demonstrou que a estrutura mais estável para este material é uma configuração antiferromagnética; e a presença de vacâncias de oxigênio e átomos intersticiais pode provocar profundas alterações nestas estruturas, modificando sua configuração eletrônica e magnética.

As indicações de estudos futuros decorrentes deste trabalho são:

- o desenvolvimento e estudo de um sensor baseado em MWNT para medições em temperaturas acima de 200 °C e detecção de outros gases;
- o desenvolvimento e estudo de sensores baseados em MWNTs com funcionalização de partículas metálicas e materiais poliméricos;

- o desenvolvimento e estudo de um sensor baseado em Fe-CNTs para medições em temperaturas elevadas e detecção de outros gases; e
- o estudo das propriedades do óxido de hematita com efeitos de superfícies e nanopartículação, bem como o efeito da interface desse material com estruturas de grafite e a interação com a atmosfera.

REFERÊNCIAS

- [1] RODGERS, P. **Nanoscience and technology : a collection of reviews from Nature journals**. Singapore/London: World Scientific; Nature Pub. Group; 2010.
- [2] OWENS, F. J.; POOLE, C. P. **The physics and chemistry of nanosolids**. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2008.
- [3] BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1688-1691, 2003.
- [4] FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.**, v. 147, n. 1, p. 145-181, 1857.
- [5] BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic Force Microscope. **Physical Review Letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- [6] BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 126, n. 1-3, p. 236-244, 1983.
- [7] GOUMA, P.-I. **Nanomaterials for chemical sensors and biotechnology**. Singapore: Pan Stanford; 2010.
- [8] WU, C. B.; CHEN, M. W.; PAN, X.; WU, H. M.; HAN, K.; XIE, X. B.; WEDGE, D. E.; REPKA, M. A. Preparation and anti-bacterial properties of a temperature-sensitive gel containing silver nanoparticles. **Pharmazie**, v. 66, n. 4, p. 272-277, 2011.
- [9] XU, X.; YANG, Q.; WANG, Y.; YU, H.; CHEN, X.; JING, X. Biodegradable electrospun poly(L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 9, p. 2081-2087, 2006.
- [10] SIDDHARTHA, S.; TANMAY, B.; ARNAB, R.; GAJENDRA, S.; RAMACHANDRARAO, P.; DEBABRATA, D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 18, n. 22, p. 225103, 2007.
- [11] BIERCUK, M. Carbon nanotube composites for thermal management. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, n. 15, p. 2767, 2002.
- [12] GUPTA, S.; RAJU MANTENA, P.; AL-OSTAZ, A. Dynamic mechanical and impact property correlation of nanoclay and graphite platelet reinforced vinyl ester nanocomposites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 13, p. 2037-2047, 2010.
- [13] LAU, K. T.; LU, M.; LAM, C. K.; CHEUNG, H. Y.; SHENG, F. L.; LI, H. L. Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy

nanocomposites: The role of solvent for nanotube dispersion. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 5, p. 719-725, 2005.

[14] TARASCON, J. M.; LENAIN, C.; AYMARD, L.; SALVER-DISMA, F.; LERICHE, J. B.; CHABRE, Y. Electrochemical properties of AB(5)-type hydride-forming compounds prepared by mechanical alloying. **Solid State Ionics**, v. 104, n. 3-4, p. 237-248, 1997.

[15] LIU, D.; CAO, G. Engineering nanostructured electrodes and fabrication of film electrodes for efficient lithium ion intercalation. **Energy and Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1218-1237, 2010.

[16] LEE, S. W.; GALLANT, B. M.; BYON, H. R.; HAMMOND, P. T.; SHAO-HORN, Y. Nanostructured carbon-based electrodes: Bridging the gap between thin-film lithium-ion batteries and electrochemical capacitors. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 6, p. 1972-1985, 2011.

[17] SLOBODIAN, P.; RIHA, P.; LENGALOVA, A.; SVOBODA, P.; SAHA, P. Multi-wall carbon nanotube networks as potential resistive gas sensors for organic vapor detection. **Carbon**, v. 49, n. 7, p. 2499-2507, 2011.

[18] ULBRICHT, R.; LEE, S. B.; JIANG, X.; INOUE, K.; ZHANG, M.; FANG, S.; BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A. Transparent carbon nanotube sheets as 3-D charge collectors in organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 5, p. 416-419, 2007.

[19] COLLINS, P. G.; AVOURIS, P. Multishell conduction in multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, n. 3, p. 329-332, 2002.

[20] CHEN, W.; CAI, S.; REN, Q.-Q.; WEN, W.; ZHAO, Y.-D. Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review. **Analyst**, v. 137, n. 1, p. 49-58, 2012.

[21] KOZAK, D.; ANDERSON, W.; VOGEL, R.; TRAU, M. Advances in resistive pulse sensors: Devices bridging the void between molecular and microscopic detection. **Nano Today**, v. 6, n. 5, p. 531-545, 2011.

[22] BARUAH, S.; DUTTA, J. Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 3, p. 191-204, 2009.

[23] CHOI, W. B.; LEE, Y. H.; LEE, N. S.; KANG, J. H.; PARK, S. H.; KIM, H. Y.; CHUNG, D. S.; LEE, S. M.; CHUNG, S. Y.; KIM, J. M. Carbon-nanotubes for full-color field-emission displays. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers**, v. 39, n. 5A, p. 2560-2564, 2000.

- [24] DEHEER, W. A.; CHATELAIN, A.; UGARTE, D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. **Science**, v. 270, n. 5239, p. 1179-1180, 1995.
- [25] WU, C.; LI, F.; ZHANG, Y.; WANG, L.; GUO, T. Enhanced field emission performance of tetrapod-like zinc oxide nanoneedles by coating with graphene oxide sheets. **Current Nanoscience**, v. 8, n. 1, p. 23-25, 2012.
- [26] DEKKER, C.; BACHTOLD, A.; HADLEY, P.; NAKANISHI, T. Logic circuits with carbon nanotube transistors. **Science**, v. 294, n. 5545, p. 1317-1320, 2001.
- [27] DEKKER, C.; BEZRYADIN, A.; VERSCHUEREN, A. R. M.; TANS, S. J. Multiprobe transport experiments on individual single-wall carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 80, n. 18, p. 4036-4039, 1998.
- [28] BACHTOLD, A.; HADLEY, P.; NAKANISHI, T.; DEKKER, C. Logic circuits based on carbon nanotubes. **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, v. 16, n. 1, p. 42-46, 2003.
- [29] PILLARISETTY, R. Academic and industry research progress in germanium nanodevices. **Nature**, v. 479, n. 7373, p. 324-328, 2011.
- [30] HAFNER, J. H.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. **Nature**, v. 398, n. 6730, p. 761-762, 1999.
- [31] HYUN, C.; ROLLINGS, R.; LI, J. Probing Access Resistance of Solid-State Nanopores with a Scanning-Probe Microscope Tip. **Small**, v. 8, n. 3, p. 385-392, 2012.
- [32] NÜTZENADEL, C.; ZÜTTEL, A.; CHARTOUNI, D.; SCHMID, G.; SCHLAPBACH, L. Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium clusters. **Eur. Phys. J. D**, v. 8, n. 2, p. 245-250, 2000.
- [33] BARTNIKAS, R.; EICHHORN, R. M.; ASTM COMMITTEE D-9 ON ELECTRICAL INSULATING MATERIALS. **Electrical properties of solid insulating materials**. Philadelphia, Pa. (1916 Race St., Philadelphia 19103): American Society for Testing and Materials; 1983.
- [34] KINCHIN, G. H. The Electrical Properties of Graphite. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 217, n. 1128, p. 9-26, 1953.
- [35] O'CONNELL, M. **Carbon nanotubes : properties and applications**. Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis; 2006.
- [36] <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf> acessado em 18 de outubro de 2011.

- [37] IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.
- [38] BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes - the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.
- [39] ANDREWS, R.; JACQUES, D.; QIAN, D. L.; RANTELL, T. Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1008-1017, 2002.
- [40] MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; VELASCO-SANTOS, C.; CASTAÑO, V. M. Carbon nanotubes composites: Processing, grafting and mechanical and thermal properties. **Current Nanoscience**, v. 6, n. 1, p. 12-39, 2010.
- [41] CATALDO, S.; SALICE, P.; MENNA, E.; PIGNATARO, B. Carbon nanotubes and organic solar cells. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 3, p. 5919-5940, 2012.
- [42] ZHANG, W. D.; SHEN, L.; PHANG, I. Y.; LIU, T. X. Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding. **Macromolecules**, v. 37, n. 2, p. 256-259, 2004.
- [43] FYTA, M.; MATHIOUDAKIS, C.; REMEDIAKIS, I. N.; KELIRES, P. C. Carbon-based nanostructured composite films: Elastic, mechanical and optoelectronic properties derived from computer simulations. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 4, p. 696-702, 2011.
- [44] COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUN'KO, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006.
- [45] SHOKRIEH, M.; RAFIEE, R. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites. **Mechanics of Composite Materials**, v. 46, n. 2, p. 155-172, 2010.
- [46] CHOPRA, S.; MCGUIRE, K.; GOTHARD, N.; RAO, A. M.; PHAM, A. Selective gas detection using a carbon nanotube sensor. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 11, p. 2280-2282, 2003.
- [47] UEDA, T.; NORIMATSU, H.; BHUIYAN, M. M. H.; IKEGAMI, T.; EBIHARA, K. NO sensing property of carbon nanotube based thin film gas sensors prepared by chemical vapor deposition techniques. **Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers**, v. 45, n. 10B, p. 8393-8397, 2006.
- [48] DAI, H. J.; PENGFEI, Q. F.; VERMESH, O.; GRECU, M.; JAVEY, A.; WANG, O.; PENG, S.; CHO, K. J. Toward large arrays of multiplex functionalized carbon

nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection. **Nano Letters**, v. 3, n. 3, p. 347-351, 2003.

[49] LI, J.; LU, Y. J.; YE, Q.; CINKE, M.; HAN, J.; MEYYAPPAN, M. Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection. **Nano Letters**, v. 3, n. 7, p. 929-933, 2003.

[50] CAVA, C. E.; SALVATIERRA, R. V.; ALVES, D. C. B.; FERLAUTO, A. S.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S. Self-assembled films of multi-wall carbon nanotubes used in gas sensors to increase the sensitivity limit for oxygen detection. **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1953-1958, 2012.

[51] LEE, J. H.; NGUYEN, V. H.; KIM, H. R. The Enhanced Gas Sensing Characteristics of La(2)O(3)-Doped SnO(2) by the Addition of Multi Wall Carbon Nanotubes. **Sensor Letters**, v. 9, n. 1, p. 283-287, 2011.

[52] KAUFFMAN, D. R.; STAR, A. Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 35, p. 6550-6570, 2008.

[53] FAM, D. W. H.; PALANIAPPAN, A.; TOK, A. I. Y.; LIEBERG, B.; MOOCHHALA, S. M. A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 157, n. 1, p. 1-7, 2011.

[54] BANSAL, M.; SRIVASTAVA, R.; LAL, C.; KAMALASANAN, M. N.; TANWAR, L. S. Carbon nanotube-based organic light emitting diodes. **Nanoscale**, v. 1, n. 3, p. 317-330, 2009.

[55] YUKUI, L.; CHANGCHUN, Z.; XINGHUI, L. Field emission display with carbon nanotubes cathode: prepared by a screen-printing process. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 11, p. 1845-1847, 2002.

[56] HUANG, B.-R.; LIN, T.-C.; CHU, J. P.; CHEN, Y.-C. Long-term stability of a horizontally-aligned carbon nanotube field emission cathode coated with a metallic glass thin film. **Carbon**, v. 50, n. 4, p. 1619-1624, 2012.

[57] LIU, S.; YE, J.; CAO, Y.; SHEN, Q.; LIU, Z.; QI, L.; GUO, X. Tunable Hybrid Photodetectors with Superhigh Responsivity. **Small**, v. 5, n. 21, p. 2371-2376, 2009.

[58] CAO, J.; NYFFELER, C.; LISTER, K.; IONESCU, A. M. Resist-assisted assembly of single-walled carbon nanotube devices with nanoscale precision. **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1720-1726, 2012.

[59] WANG, C.; ZHANG, J.; RYU, K.; BADMAEV, A.; DE ARCO, L. G.; ZHOU, C. Wafer-Scale Fabrication of Separated Carbon Nanotube Thin-Film Transistors for Display Applications. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4285-4291, 2009.

[60] ENGEL, M.; SMALL, J. P.; STEINER, M.; FREITAG, M.; GREEN, A. A.;

HERSAM, M. C.; AVOURIS, P. Thin Film Nanotube Transistors Based on Self-Assembled, Aligned, Semiconducting Carbon Nanotube Arrays. **Acs Nano**, v. 2, n. 12, p. 2445-2452, 2008.

[61] WIND, S. J.; RADOSAVLJEVIC, M.; APPENZELLER, J.; AVOURIS, P. Transistor structures for the study of scaling in carbon nanotubes. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 21, n. 6, p. 2856-2859, 2003.

[62] CUI, T. H.; XUE, W. A thin-film transistor based acetylcholine sensor using self-assembled carbon nanotubes and SiO₂ nanoparticles. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 134, n. 2, p. 981-987, 2008.

[63] LU, J.; LIU, Q. H.; YU, L. L.; LI, H.; QIN, R.; JING, Z.; ZHENG, J. X.; GAO, Z. X. All-Metallic High-Performance Field Effect Transistor Based on Telescoping Carbon Nanotubes: An ab Initio Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6933-6938, 2011.

[64] REPETTO, P.; DUSSONI, S.; GATTI, F.; PERGOLES, D.; GASTALDO, L.; VALLE, R.; GOMES, M. R. Fabrication of field effect transistor based on carbon nanotubes. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 520, n. 1-3, p. 599-601, 2004.

[65] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Carbon Nanotube Networks: Sensing of Distributed Strain and Damage for Life Prediction and Self Healing. **Advanced Materials**, v. 18, n. 21, p. 2837-2841, 2006.

[66] LIU; PHANG, I. Y.; SHEN, L.; CHOW, S. Y.; ZHANG, W.-D. Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites. **Macromolecules**, v. 37, n. 19, p. 7214-7222, 2004.

[67] ERIK, T. T.; TSU-WEI, C. Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 35, n. 16, p. L77, 2002.

[68] MUÑOZ, E.; SUH, D. S.; COLLINS, S.; SELVIDGE, M.; DALTON, A. B.; KIM, B. G.; RAZAL, J. M.; USSERY, G.; RINZLER, A. G.; MARTÍNEZ, M. T.; BAUGHMAN, R. H. Highly Conducting Carbon Nanotube/Polyethyleneimine Composite Fibers. **Advanced Materials**, v. 17, n. 8, p. 1064-1067, 2005.

[69] PENG, H.; JAIN, M.; PETERSON, D. E.; ZHU, Y.; JIA, Q. Composite Carbon Nanotube/Silica Fibers with Improved Mechanical Strengths and Electrical Conductivities. **Small**, v. 4, n. 11, p. 1964-1967, 2008.

[70] SAITO, R.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 18, p. 2204-2206, 1992.

- [71] ANDO, Y.; IJIMA, S. Preparation of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Evaporation. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 2, p. L107, 1993.
- [72] WANG, Y. H.; ZHANG, Q. A.; LIU, Z. Y.; HUANG, R. B.; ZHENG, L. S. Production of Carbon Nanotubes at Carbon/Water Interface by Pulsed-Laser Ablation. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 12, n. 10, p. 905-909, 1996.
- [73] CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; MARTIN, C. R.; FISHER, E. R.; RUOFF, R. S. Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 1, p. 260-267, 1998.
- [74] LIANG, W.; BOCKRATH, M.; PARK, H. Shell Filling and Exchange Coupling in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 12, p. 126801, 2002.
- [75] KIM, P.; SHI, L.; MAJUMDAR, A.; MCEUEN, P. L. Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 21, p. 215502, 2001.
- [76] KOCIAK, M.; KASUMOV, A. Y.; GUÉRON, S.; REULET, B.; KHODOS, I. I.; GORBATOV, Y. B.; VOLKOV, V. T.; VACCARINI, L.; BOUCHIAT, H. Superconductivity in Ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 11, p. 2416, 2001.
- [77] COLEMAN, J. N.; CURRAN, S.; DALTON, A. B.; DAVEY, A. P.; MCCARTHY, B.; BLAU, W.; BARKLIE, R. C. Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. R7492, 1998.
- [78] GLATKOWSKI, P.; MACK, P.; CONROY, J. L.; PICHE, J. W.; WINSOR, P. **Electromagnetic shielding composite comprising nanotubes**. US5547525. Jul. 2001.
- [79] HAN, J. T.; KIM, S. Y.; WOO, J. S.; LEE, G.-W. Transparent, Conductive, and Superhydrophobic Films from Stabilized Carbon Nanotube/Silane Sol Mixture Solution. **Advanced Materials**, v. 20, n. 19, p. 3724-3727, 2008.
- [80] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. **Science**, v. 277, n. 5334, p. 1971-1975, September 26, 1997 1997.
- [81] DENG, L.; EICHHORN, S. J.; KAO, C.-C.; YOUNG, R. J. The Effective Young's Modulus of Carbon Nanotubes in Composites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 433-440, 2011/02/23 2011.
- [82] NIU, C. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. **Appl. Phys. Lett.**, v. 70, n. 11, p. 1480, 1997.

- [83] SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, n. 11, p. 845-854, 2008.
- [84] BAUGHMAN, R. H.; CUI, C. X.; ZAKHIDOV, A. A.; IQBAL, Z.; BARISCI, J. N.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G.; MAZZOLDI, A.; DE ROSSI, D.; RINZLER, A. G.; JASCHINSKI, O.; ROTH, S.; KERTESZ, M. Carbon nanotube actuators. **Science**, v. 284, n. 5418, p. 1340-1344, May 21 1999.
- [85] SCHNORR, J. M.; SWAGER, T. M. Emerging Applications of Carbon Nanotubes†. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 646-657, 2011/02/08 2010.
- [86] KIBI, Y.; SAITO, T.; KURATA, M.; TABUCHI, J.; OCHI, A. Fabrication of high-power electric double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 60, n. 2, p. 219-224, 1996.
- [87] WANG, Q. A nanotube-based field-emission flat panel display. **Appl. Phys. Lett.**, v. 72, n. 22, p. 2912, 1998.
- [88] ZAKHIDOV, A. A.; KUZNETZOV, A. A.; LEE, S. B.; ZHANG, M.; BAUGHMAN, R. H. Electron field emission from transparent multiwalled carbon nanotube sheets for inverted field emission displays. **Carbon**, v. 48, n. 1, p. 41-46, 2010.
- [89] FAN, S.; CHAPLINE, M. G.; FRANKLIN, N. R.; TOMBLER, T. W.; CASSELL, A. M.; DAI, H. Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. **Science**, v. 283, n. 5401, p. 512-514, January 22, 1999.
- [90] LIU, Y. X.; LIU, J. H.; ZHU, C. C. Flame synthesis of carbon nanotubes for panel field emission lamp. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 7985-7989, 2009.
- [91] BRUNETTI, F. G.; HERRERO, M. A.; MUÑOZ, J. D. M.; DÍAZ-ORTIZ, A.; ALFONSI, J.; MENEGHETTI, M.; PRATO, M.; VÁZQUEZ, E. Microwave-Induced Multiple Functionalization of Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 25, p. 8094-8100, 2008.
- [92] BAUGHMAN, R. H.; ZHANG, M.; FANG, S. L.; ZAKHIDOV, A. A.; LEE, S. B.; ALIEV, A. E.; WILLIAMS, C. D.; ATKINSON, K. R. Strong, transparent, multifunctional, carbon nanotube sheets. **Science**, v. 309, n. 5738, p. 1215-1219, 2005.
- [93] YAO, Z.; KANE, C. L.; DEKKER, C. High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 13, p. 2941, 2000.
- [94] HAZRA, K. S.; RAI, P.; MOHAPATRA, D. R.; KULSHRESTHA, N.; BAJPAI, R.; ROY, S.; MISRA, D. S. Dramatic Enhancement of the Emission Current Density from Carbon Nanotube Based Nanosize Tips with Extremely Low Onset Fields. **Acs Nano**, v. 3, n. 9, p. 2617-2622, 2009.

- [95] COLLINS, P. G.; BRADLEY, K.; ISHIGAMI, M.; ZETTL, A. Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 287, n. 5459, p. 1801-1804, 2000.
- [96] AÏSSA, B.; KHAKANI, M. A. E. The channel length effect on the electrical performance of suspended-single-wall-carbon-nanotube-based field effect transistors. **Nanotechnology**, v. 20, n. 17, p. 175203, 2009.
- [97] SHAFFER, M. S. P.; FAN, X.; WINDLE, A. H. Dispersion and packing of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1603-1612, 1998.
- [98] VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128–130, n. 0, p. 37-46, 2006.
- [99] GREEN, M. J. Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions: nanodispersion versus macrodispersion. **Polymer International**, v. 59, n. 10, p. 1319-1322, 2010.
- [100] HIRSCH, A.; VOSTROWSKY, O. **Functionalization of Carbon Nanotubes Functional Molecular Nanostructures**: Springer Berlin / Heidelberg; 2005.
- [101] BALASUBRAMANIAN, K.; LEE, E. J. H.; WEITZ, R. T.; BURGHARD, M.; KERN, K. Carbon nanotube transistors – chemical functionalization and device characterization. **physica status solidi (a)**, v. 205, n. 3, p. 633-646, 2008.
- [102] SCHNITZLER, M. C.; OLIVEIRA, M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A. J. G. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 5-6, p. 541-548, 2003.
- [103] D.O.U 06/07/78, NR 9 - PROGRAMA DE PREVENÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS. **Ministério de Trabalho**.
- [104] Anexo 1; NR 15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES. **Ministério de Trabalho**.
- [105] HELWIG, A.; MÜLLER, G.; SBERVEGLIERI, G.; EICKHOFF, M. On the low-temperature response of semiconductor gas sensors. **Journal of Sensors**, 2009.
- [106] DIETER, K. Function and applications of gas sensors. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 19, p. R125, 2001.
- [107] HEILAND, G.; KOHL, D. Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators**, v. 8, n. 3, p. 227-233, 1985.

- [108] MCALEER, J. F.; MOSELEY, P. T.; NORRIS, J. O. W.; WILLIAMS, D. E. Tin Dioxide Gas Sensors .1. Aspects of the Surface-Chemistry Revealed by Electrical Conductance Variations. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I**, v. 83, n. p. 1323-1346, 1987.
- [109] ATKINS, P. **Physical chemistry**. 8th ed. New York: W.H. Freeman and Co.; 2005.
- [110] LONDON, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, v. 63, n. 3, p. 245-279, 1930.
- [111] BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, n. 3, p. 143-167, 2001.
- [112] SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience; 2007.
- [113] CIUREANU, P.; MIDDELHOEK, S. **Thin film resistive sensors**. Bristol ; Philadelphia: Institute of Physics Pub.; 1992.
- [114] BONDAVALLI, P.; LEGAGNEUX, P.; PRIBAT, D. Carbon nanotubes based transistors as gas sensors: State of the art and critical review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 140, n. 1, p. 304-318, 2009.
- [115] TING, Z.; SYED, M.; NOSANG, V. M.; MARC, A. D. Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors. **Nanotechnology**, v. 19, n. 33, p. 332001, 2008.
- [116] ZHANG, W.-D.; ZHANG, W.-H. Carbon Nanotubes as Active Components for Gas Sensors. **Journal of Sensors**, v. 2009, 2009.
- [117] ULBRICHT, H.; MOOS, G.; HERTEL, T. Physisorption of molecular oxygen on single-wall carbon nanotube bundles and graphite. **Physical Review B**, v. 66, n. 7, p. 075404, 2002.
- [118] CHARLIER, J. C.; ISSI, J. P. Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 67, n. 1, p. 79-87, 1998.
- [119] LANGER L, S. L., HEREMANS JP, BAYOT V, OLK CH, HAESSENDONCK CV, BRUYNSERAEDE Y, ISSI JP. Electrical resistance of a carbon nanotube bundle. **J. Mater. Res.**, v. 9, n. 4, p. 5, 1994.
- [120] XIANG, B.; ZHANG, Y.; WANG, T. H.; XU, J.; YU, D. P. Electrical transport of individual multi-wall carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 60, n. 6, p. 754-756, 2006.

- [121] GELAMO, R. V.; ROUXINOL, F. P.; VERISSIMO, C.; VAZ, A. R.; BICA DE MORAES, M. A.; MOSHKALEV, S. A. Low-temperature gas and pressure sensor based on multi-wall carbon nanotubes decorated with Ti nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 482, n. 4–6, p. 302-306, 2009.
- [122] HE, L.; JIA, Y.; MENG, F.; LI, M.; LIU, J. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering: B**, v. 163, n. 2, p. 76-81, 2009.
- [123] LIU, C.-K.; WU, J.-M.; SHIH, H. C. Application of plasma modified multi-wall carbon nanotubes to ethanol vapor detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 150, n. 2, p. 641-648, 2010.
- [124] AGNIHOTRI, S.; MOTA, J. P. B.; ROSTAM-ABADI, M.; ROOD, M. J. Theoretical and Experimental Investigation of Morphology and Temperature Effects on Adsorption of Organic Vapors in Single-Walled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 15, p. 7640-7647, 2006.
- [125] FANG, S. L.; ZHANG, M.; ZAKHIDOV, A. A.; BAUGHMAN, R. H. Structure and process-dependent properties of solid-state spun carbon nanotube yarns. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 22, n. 33, 2010.
- [126] VALENTINI, L.; CANTALINI, C.; ARMENTANO, I.; KENNY, J. M.; LOZZI, L.; SANTUCCI, S. Investigation of the NO₂ sensitivity properties of multiwalled carbon nanotubes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 21, n. 5, p. 1996-2000, 2003.
- [127] SUH, J. S.; JUNG, H. Y.; JUNG, S. M.; KIM, J. Chemical sensors for sensing gas adsorbed on the inner surface of carbon nanotube channels. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 15, 2007.
- [128] CHEN, Z.; DING, D. Y.; RAJAPUTRA, S.; SINGH, V. Hydrogen sensors based on aligned carbon nanotubes in an anodic aluminum oxide template with palladium as a top electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 124, n. 1, p. 12-17, 2007.
- [129] SUEHIRO, J.; ZHOU, G. B.; HARA, M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 36, n. 21, p. L109-L114, 2003.
- [130] ZARBIN, A. J. G.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222-5234, 2010.
- [131] <http://www.carbonnanotube.biz/product2.html> access in September 2011.

- [132] ANTON, N. S.; ET AL. Side-by-side comparison of Raman spectra of anchored and suspended carbon nanomaterials. **Nanotechnology**, v. 19, n. 19, p. 195708, 2008.
- [133] MCCULLOCH, D. G.; PRAWER, S.; HOFFMAN, A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. **Physical Review B**, v. 50, n. 9, p. 5905-5917, 1994.
- [134] NEMANICH, R. J.; SOLIN, S. A. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. **Physical Review B**, v. 20, n. 2, p. 392-401, 1979.
- [135] CHIEU, T. C.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Raman studies of benzene-derived graphite fibers. **Physical Review B**, v. 26, n. 10, p. 5867-5877, 1982.
- [136] SHIMADA, T.; SUGAI, T.; FANTINI, C.; SOUZA, M.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R.; GRÜNEIS, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; OHNO, Y.; MIZUTANI, T.; SHINOHARA, H. Origin of the 2450cm⁻¹ Raman bands in HOPG, single-wall and double-wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1049-1054, 2005.
- [137] JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Carbon nanotubes : advanced topics in the synthesis, structure, properties, and applications**. Berlin ; New York: Springer; 2008.
- [138] TUINSTRA, F. Raman Spectrum of Graphite. **J. Chem. Phys.**, v. 53, n. 3, p. 1126, 1970.
- [139] ELMAN, B. S.; SHAYEGAN, M.; DRESSELHAUS, M. S.; MAZUREK, H.; DRESSELHAUS, G. Structural characterization of ion-implanted graphite. **Physical Review B**, v. 25, n. 6, p. 4142-4156, 1982.
- [140] XU, C.; TAMAKI, J.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 3, n. 2, p. 147-155, 1991.
- [141] CANTALINI, C.; VALENTINI, L.; ARMENTANO, I.; KENNY, J. M.; LOZZI, L.; SANTUCCI, S. Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 6, p. 1405-1408, 2004.
- [142] GRIMES, C. A.; VARGHESE, O. K.; KICHAMBRE, P. D.; GONG, D.; ONG, K. G.; DICKEY, E. C. Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 81, n. 1, p. 32-41, 2001.
- [143] LI, Q. Temperature dependence of the electrical properties of the carbon nanotube/polymer composites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 3, n. 12, p. 769-777, 2009.

- [144] MITRA, S.; HUSSAIN, C. M.; SARIDARA, C. Microtrapping characteristics of single and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Chromatography A**, v. 1185, n. 2, p. 161-166, 2008.
- [145] SAITO, Y.; YOSHIKAWA, T.; OKUDA, M.; FUJIMOTO, N.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K.; KASUYA, A.; NISHINA, Y. Carbon nanocapsules encaging metals and carbides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 12, p. 1849-1860, 1993.
- [146] GUERRET-PIECOURT, C.; BOUAR, Y. L.; LOLSEAU, A.; PASCARD, H. Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. **Nature**, v. 372, n. 6508, p. 761-765, 1994.
- [147] KIANG, C.-H.; GODDARD III, W. A.; BEYERS, R.; BETHUNE, D. S. Carbon nanotubes with single-layer walls. **Carbon**, v. 33, n. 7, p. 903-914, 1995.
- [148] CANESTRARO, C. D.; SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, A. J. G.; DA LUZ, M. G. E.; ROMAN, L. S. Carbon nanotubes based nanocomposites for photocurrent improvement. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5575-5578, 2006.
- [149] CAVA, C. E.; POSSAGNO, R.; SCHNITZLER, M. C.; ROMAN, P. C.; OLIVEIRA, M. M.; LEPIENSKY, C. M.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S. Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 4-6, p. 304-308, 2007.
- [150] NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G. A Simple and Innovative Route to Prepare a Novel Carbon Nanotube/Prussian Blue Electrode and its Utilization as a Highly Sensitive H₂O₂ Amperometric Sensor. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 24, p. 3980-3986, 2009.
- [151] DE ARAÚJO, A. E. P.; DUQUE, J. G. S.; KNOBEL, M.; SCHNITZLER, M. C.; ZARBIN, A. J. G. Evidence of Verwey transition in iron- and iron oxide-encapsulated carbon nanotubes. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 312, n. 1, p. 32-34, 2007.
- [152] FAGAN, S. B.; MOTA, R.; DA SILVA, A. J. R.; FAZZIO, A. Electronic and magnetic properties of iron chains on carbon nanotubes. **Microelectronics Journal**, v. 34, n. 5-8, p. 481-484.
- [153] CHIMOWA, G.; LINGANISO, E. C.; CHUROCHKIN, D.; COVILLE, N. J.; BHATTACHARYYA, S. Origin of conductivity crossover in entangled multiwalled carbon nanotube networks filled by iron. **Physical Review B**, v. 84, n. 20, p. 205429, 2011.
- [154] CAVA, C. E. **DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO PREENCHIDOS COM ÓXIDO DE FERRO**. Mestrado - UFPR, PiPE, Curitiba, 2006.

[155] CAVA, C. E.; ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M.; ROMAN, L. PI0901075-0A2. **DISPOSITIVO SENSOR DE GASES CONSTRUÍDO COM NANOTUBOS DE CABONO PREENCHIDOS COM DIFERENTES COMPOSTOS**. PI0901075-0A2. 17/03/2009.

[156] SCHÖNENBERGER, C.; BACHTOLD, A.; STRUNK, C.; SALVETAT, J. P.; FORRÓ, L. Interference and Interaction in multi-wall carbon nanotubes. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, n. 3, p. 283-295, 1999.

[157] BEVILAQUA, R. C. A.; CAVA, C. E.; ZANELLA, I.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S.; FAGAN, S. B. Iron oxide-filled carbon nanotube as gas sensors. **Submetido**, v. n. p., 2011.

[158] BEVILAQUA, R. C. A.; FAGAN, S. B. **MODELAGEM MOLECULAR DE NANOTUBOS DE CARBONO E PORFIRINAS COMO NANOSSENSORES DE GASES: UMA ABORDAGEM DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**. Mestrado - UNIFRA, Nanociências, Santa Maria - RS, 2010.

[159] FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei**, v. 48, n. 1, p. 73-79, 1928.

[160] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864-B871, 1964.

[161] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2 ed. New Jersey: Wiley-VCH and John Wiley & Sons; 2001.

[162] MARTIN, R. M. **Electronic structure : basic theory and practical methods**. 1st pbk. ed. Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press; 2008.

[163] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

[164] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566-569, 1980.

[165] HAFNER, J. Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2044-2078, 2008.

[166] ENGEL, E.; VOSKO, S. H. Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations. **Physical Review B**, v. 47, n. 20, p. 13164-13174, 1993.

[167] ANISIMOV V I, Z. J.; ANDERSEN, O. K. **Phys. Rev.**, v. 44, n. 3, p. 943, 1991.

[168] LIECHTENSTEIN, A. I.; ANISIMOV, V. I.; ZAAENEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. **Physical Review B**, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995.

[169] SOLOVYEV, I. V.; DEDERICH, P. H.; ANISIMOV, V. I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Physical Review B**, v. 50, n. 23, p. 16861-16871, 1994.

[170] ROLLMANN, G.; ROHRBACH, A.; ENTEL, P.; HAFNER, J. First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite. **Physical Review B**, v. 69, n. 16, p. 165107, 2004.

[171] WEISS, W.; RANKE, W. Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers. **Progress in Surface Science**, v. 70, n. 1-3, p. 1-151, 2002.

[172] BAE, S.; ZURN, S.; EGELHOFF, W. F., JR.; CHEN, P. J.; SHEPPARD, L.; TOROK, E. J.; JUDY, J. H. Fabrication and thermal-chemical stability of magnetoresistive random-access memory cells using α -Fe₂O₃ bottom spin valves. **Magnetics, IEEE Transactions on**, v. 37, n. 6, p. 3960-3968, 2001.

[173] PAL, S.; SETTERINGTON, E. B.; ALOCILJA, E. C. Electrically Active Magnetic Nanoparticles for Concentrating and Detecting Bacillus anthracis Spores in a Direct-Charge Transfer Biosensor. **Sensors Journal, IEEE**, v. 8, n. 6, p. 647-654, 2008.

[174] SU, D.; KIM, H.-S.; KIM, W.-S.; WANG, G. Synthesis of tuneable porous hematites (α -Fe₂O₃) for gas sensing and lithium storage in lithium ion batteries. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 149, n. 1, p. 36-45, 2012.

[175] DEBLIQUY, M.; BARONI, C.; BOUDIBA, A.; TULLIANI, J. M.; OLIVIER, M.; ZHANG, C. Sensing characteristics of hematite and barium oxide doped hematite films towards ozone and nitrogen dioxide. **Procedia Engineering**, v. 25, n. 0, p. 219-222, 2011.

[176] WU, C.; YIN, P.; ZHU, X.; OUYANG, C.; XIE, Y. Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 36, p. 17806-17812, 2006.

[177] CHEN, J.; XU, L.; LI, W.; GOU, X. α -Fe₂O₃ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications. **Advanced Materials**, v. 17, n. 5, p. 582-586, 2005.

[178] PAULING, L.; HENDRICKS, S. B. THE CRYSTAL STRUCTURES OF HEMATITE AND CORUNDUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 47, n. 3, p. 781-790, 1925.

- [179] MORIN, F. J. Electrical Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Physical Review**, v. 93, n. 6, p. 1195-1199, 1954.
- [180] SEARLE, C. W.; DEAN, G. W. Temperature and Field Dependence of the Weak Ferromagnetic Moment of Hematite. **Physical Review B**, v. 1, n. 11, p. 4337, 1970.
- [181] AMIN, N.; ARAJS, S. Morin temperature of annealed submicronic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles. **Physical Review B**, v. 35, n. 10, p. 4810, 1987.
- [182] CONDON, N. G.; LEIBSLE, F. M.; LENNIE, A. R.; MURRAY, P. W.; VAUGHAN, D. J.; THORNTON, G. Biphasic Ordering of Iron Oxide Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 10, p. 1961, 1995.
- [183] ROZENBERG, G. K.; DUBROVINSKY, L. S.; PASTERNAK, M. P.; NAAMAN, O.; LE BIHAN, T.; AHUJA, R. High-pressure structural studies of hematite Fe_2O_3 . **Physical Review B**, v. 65, n. 6, p. 064112, 2002.
- [184] BADRO, J.; FIQUET, G.; STRUZHUKIN, V. V.; SOMAYAZULU, M.; MAO, H.-K.; SHEN, G.; LE BIHAN, T. Nature of the High-Pressure Transition in Fe_2O_3 Hematite. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 20, p. 205504, 2002.
- [185] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- [186] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- [187] SAMIR F, M. Ab initio investigations in magnetic oxides. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 239-299, 2003.
- [188] VILLARS, P. **Pearson's handbook : crystallographic data for intermetallic phases**. Desk ed. Materials Park, OH: ASM International; 1997.
- [189] SANDRATSKII, L. M.; KÜBLER, J. First-principles LSDF study of weak ferromagnetism in Fe_2O_3 . **EPL (Europhysics Letters)**, v. 33, n. 6, p. 447, 1996.
- [190] WILSON, N. C.; RUSSO, S. P. Hybrid density functional theory study of the high-pressure polymorphs of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hematite. **Physical Review B**, v. 79, n. 9, p. 094113, 2009.
- [191] MORIN, F. J. Electrical Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Physical Review**, v. 93, n. 6, p. 1195, 1954.
- [192] GARDNER, R. F. G.; SWEETT, F.; TANNER, D. W. The electrical properties of alpha ferric oxide—II.: Ferric oxide of high purity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 24, n. 10, p. 1183-1196, 1963.

- [193] MOCHIZUKI, S. Electrical conductivity of α -Fe₂O₃. **physica status solidi (a)**, v. 41, n. 2, p. 591-594, 1977.
- [194] LELAND, J. K.; BARD, A. J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 19, p. 5076-5083, 1987.
- [195] KUNEŠ, J.; KOROTIN, D. M.; KOROTIN, M. A.; ANISIMOV, V. I.; WERNER, P. Pressure-Driven Metal-Insulator Transition in Hematite from Dynamical Mean-Field Theory. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 14, p. 146402, 2009.
- [196] AL-KUHAILI, M. F.; SALEEM, M.; DURRANI, S. M. A. Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 521, n. 0, p. 178-182, 2012.
- [197] SANDRATSKII, L. M.; ET AL. Band theory for electronic and magnetic properties of Fe₂O₃. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 8, n. 8, p. 983, 1996.
- [198] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen multicentre bonds. **Nature Materials**, v. 6, n. 1, p. 44-47, 2007.

APÊNDICE

DADOS CURRICULARES

ARTIGOS

CAVA, C. E.; SALVATIERRA, R. V.; ALVES, D. C. B.; FERLAUTO, A. S.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. Self-assembly films of multi-walled carbon nanotubes applied in gas sensors to enhance the sensitivity limit for oxygen detection. **Carbon**, v. 50, n. 5, p. 1953-1958, 2012.

REIS, M. A. L.; RIBEIRO, T. C. S.; CAVA, C. E.; ROMAN, L. S.; NERO, J. D. Theoretical and experimental investigation into environment dependence and electric properties for volatile memory based on methyl-red dye thin film. **Solid-State Electronics**, v. 54, n. 12, p. 1697-1700, 2010.

CAVA, C. E.; POSSAGNO, R.; SCHNITZLER, M. C.; ROMAN, P. C.; OLIVEIRA, M. M.; LEPIENSKY, C. M.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S. Iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes: Electrical properties and memory devices. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 4-6, p. 304-308, 2007.

MACEDO, A. G.; CAVA, C. E.; CANESTRARO, C. D.; CONTINI, L. C.; ROMAN, L. S. Morphology Dependence on Fluorine Doped Tin Oxide Film Thickness Studied with Atomic Force Microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 11, n. Supplement S03, p. 118-121, 2005.

PATENTES

CAVA, C. E.; ROMAN, L. S.; ZARBIN, A.; OLIVEIRA, M. M. Sensor de Gás construído com nanotubos de carbono preenchidos. **PI0901075-0**, 2009.

CAVA, C. E.; SALVATIERRA, ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. Dispositivos sensores de gás produzidos com filmes automontados de nanotubos de carbono. **BR1020120031663**, 2012.